

Synthèse et caractérisation de nanocomposites d'argile et de graphène formés à partir de précurseurs organiques

par

Zakariae BOUSSABOUN

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE LA MAÎTRISE
AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE DE LA CONSTRUCTION
M. Sc. A.

MONTRÉAL, LE 16 DÉCEMBRE 2016

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Zakariae Boussaboun, 2016



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE
A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

Mme Claudiane Ouellet-Plamondon, directrice de mémoire
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Yannic A. Éthier, président du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Francois Duhaime, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 30 NOVEMBRE 2016

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement mon encadrante, Mme Claudiane Ouellet-Plamondon, professeure à l'école de technologie supérieure, pour m'avoir permis de mener à bien ce travail et pour son soutien tant au niveau académique que moral ainsi que pour la confiance qu'elle m'a démontrée tout au long du projet. Ce support fut très spécial.

Mes profonds remerciements vont également à toute l'équipe de recherche du département du génie de la construction et les collègues de génie mécanique qui m'ont aidé.

Mes remerciements les plus chaleureux aux membres de jury, d'avoir eu l'amabilité d'accepter volontairement et aimablement de critiquer et de juger ce travail.

Merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé tout au long de mes études et, même dans les moments les plus difficiles. La confiance qu'ils m'ont donnée a été une source de motivation importante pour ma réussite.

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOCOMPOSITES D'ARGILE ET DE GRAPHÈNE FORMÉ À PARTIR DE PRÉCURSEURS ORGANIQUES

Zakariae BOUSSABOUN

RÉSUMÉ

Les minéraux d'argile sont des catalyseurs possibles pour la formation du graphène à partir de précurseurs organiques, comme le saccharose. Les argiles sont abondantes, sécuritaires et économiques pour la formation du graphène. L'objectif principal de ce mémoire est de démontrer qu'il est possible de synthétiser un matériau hybride contenant de l'argile et du graphène. La préparation de ces matériaux carbonés à base de l'argile (bentonite et cloisite) et le saccharose a été réalisée selon deux méthodes. La première méthode est faite en trois étapes : 1) période de contact entre l'argile et la source de carbone dans un environnement humide, 2) infiltration de la matière carbonée et transformation au four à micro-onde, 3) chauffage à 750°C sous azote pour obtenir des matériaux carbonés. Par contre la deuxième méthode est faite en deux étapes, sans micro-onde, et avec une augmentation de la quantité de source de carbone (saccharose et alginate).

La caractérisation du matériau a permis de suivre les réactions de transformation de la source de carbone vers le graphène. Cette caractérisation a été faite par la spectroscopie IRTF et Raman, l'analyse thermogravimétrique (TGA), la surface spécifique (méthode BET) et le microscope électronique à balayage (MEB). La conductivité électrique a été mesurée par un spectromètre diélectrique et en fonction de la pression appliquée avec un multimètre. Le matériau réalisé était incorporé dans une matrice avec un polyéthylène à basse densité pour avoir un polymère avec des caractéristiques spécifiques. La conductivité thermique a été ensuite mesurée suivant la norme ASTM E1530.

L'échantillon réalisé avec la deuxième méthode avec une proportion de bentonite pour 5 proportions de saccharose (M2 B1 : S5) signale la possibilité de produire des matériaux de graphène à partir de ressources naturelles. La surface spécifique a considérablement augmenté de (75,88 m²/g) pour bentonite non traitée à (139,76 m²/g) pour l'échantillon (M2 B1 : S5). Une augmentation significative de la conductivité par pression (95,3 S/m sous une pression de 6,5 MPa par rapport à 1,45*10⁻³ S/m pour la bentonite) et la conductivité thermique dans le polyéthylène basse densité à une concentration de 10% d'additif (0,332 W/m.K à 0,279 W/m.K) ont été observés pour le même échantillon M2 B1 : S5 comparativement à la bentonite non traitée. Les applications possibles sont par exemple les senseurs et les actuateurs par pression.

Mots clés : argile - bentonite - caractérisation - cloisite- conductivité électrique et thermique graphène – nanocomposites.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES OF CLAY AND GRAPHENE FORMED FROM ORGNIC PRECURSORS

Zakariae BOUSSABOUN

ABSTRACT

The clay minerals are potential catalysts for the formation of graphene from organic precursors, such as sucrose. Clays are abundant, safe and economic for the formation of graphene. The main objective of this paper is to demonstrate that it is possible to synthesize a hybrid material containing clay and graphene. The preparation of these carbonaceous materials based in clay (bentonite and cloisite) and sucrose was carried out using two methods. The first method is conducted in three steps: 1) period of contact between the clay and the carbon source in a wet environment, 2) infiltration of the carbonaceous material and processing the microwave oven, 3) heating to 750° C under nitrogen for carbon materials. Against by the second method was made in two steps, without microwave, and with an increased carbon source (sucrose and alginate).

The characterization of the material allowed following the transformation reactions of the carbon source to graphene. FTIR and Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), the specific surface area (BET method) and the scanning electron microscope (SEM) were used for characterization. The electrical conductivity was measured by a spectrometer and dielectric function of the pressure applied with a multimeter. The material produced was incorporated into a matrix with a low-density polyethylene (LDPE) to have a polymer with specific characteristics. The thermal conductivity was then measured according to ASTM E1530.

The sample made with the second method with a proportion of bentonite for 5 proportions of sucrose (M2 B1: S5) indicates the possibility of producing graphene materials from natural resources. The surface area increased significantly from (75.88 m²/g) for untreated bentonite to (139.76 m²/g) for the sample M2 B1: S5. A significant increase of the conductivity by pressure was measured (95.3 S/m under a pressure of 6.5 MPa as compared to 1.45*10⁻³ S /m of bentonite). The thermal conductivity in low-density polyethylene at a concentration 10% additive was 0.332 W/m.K, as compared to 0.279 W/m.K for only bentonite. Possible applications include sensors and actuators by pressure.

Keywords: bentonite - clay - cloisite –characterization - electrical and thermal conductivity - graphene - nanocomposite

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
1.1 Mise en situation.....	5
1.2 Généralité sur l'argile	5
1.2.1 Argile	5
1.2.2 Nomenclature de l'argile.....	6
1.2.3 Propriétés d'argile.....	8
1.2.4 Structure et minéralogie des minéraux d'argile	8
1.2.4.1 Minéraux argileux 1 : 1	10
1.2.4.2 Minéraux argileux 2 : 1	10
1.2.5 Modification organique des argiles.....	12
1.3 Graphène.....	12
1.3.1 Généralité sur le graphène	12
1.3.2 Méthodes de préparation du graphène	15
1.3.3 Applications du graphène	17
1.4 Graphène supporté dans des supports poreux d'argile	18
1.4.1 Graphène dans des pores d'argile	18
1.4.2 Graphène à partir des précurseurs naturels	19
1.4.2.1 Généralités sur la méthode de préparation.....	19
1.4.2.2 Processus de la synthèse de graphène à partir de précurseurs organique et d'argile	20
1.4.3 Graphène à partir de la réutilisation des déchets plastiques	22
1.4.4 Comparaison entre les méthodes de production de graphène par l'argile	22
1.4.5 Caractérisation	24
1.4.5.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	24
1.4.5.2 Spectroscopie Raman.....	26
1.4.5.3 Conductivité par pression	30
1.4.5.4 Microscope électronique à balayage (MEB).....	31
1.4.6 Les applications pour les nanocomposites d'argile et du graphène.....	34
1.5 Composites d'argile et graphène.....	36
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE.....	37
2.1 Mise en situation.....	37
2.2 Caractéristiques techniques des matériaux	37
2.2.1 Argiles.....	37
2.2.1.1 Bentonite.....	37
2.2.1.2 Cloisite.....	37
2.2.2 Précurseurs.....	38
2.2.2.1 Saccharose.....	38
2.2.2.2 Gélatine.....	38

2.2.3	Polyéthylène de basse densité	39
2.2.4	Bicarbonate de sodium.....	39
2.3	Procédés de synthèse de graphène à base de précurseurs organiques	40
2.3.1	Première méthode	40
2.3.2	Deuxième méthode	43
2.3.3	Préparation des échantillons pour la caractérisation.....	45
2.3.3.1	Broyage.....	45
2.3.3.2	Analyse granulométrique par laser	46
2.3.4	Réduction des échantillons	48
2.3.5	Fabrication des polymères	49
2.3.5.1	Extrusion des nanocomposites.....	49
2.3.5.2	Mise en forme des disques.....	51
2.4	Analyse	54
2.4.1	Caractérisation	54
2.4.1.1	Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)	54
2.4.1.2	Spectroscopie Raman.....	55
2.4.1.3	Microscope électronique à balayage (MEB).....	56
2.4.1.4	Microscope électronique à transmission.....	56
2.4.1.5	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	57
2.4.2	Mesures.....	58
2.4.2.1	Conductivité thermique.....	58
2.4.2.2	Conductivité par pression	61
2.4.2.3	BET (surface spécifique)	63
2.4.2.4	Spectroscopie diélectrique	64
2.4.2.5	Capacitance.....	65
CHAPITRE 3	RÉSULTATS ET DISCUSSION	69
3.1	Présentation des échantillons	69
3.2	Taille des échantillons.....	70
3.2.1	Granulométrie par laser avant le broyage	71
3.2.2	Granulométrie par laser avant le broyage	71
3.3	Interaction du saccharose dans les agglomérations d'argile	73
3.3.1	Analyse par spectroscopie infrarouge.....	73
3.3.1.1	Processus de caramélisation avant la carbonisation.....	73
3.3.1.2	Apparition d'un pic de carbone dans l'argile modifié	75
3.3.1.3	Spectres IR pour l'interaction des groupes carbonés dans l'argile.....	76
3.3.1.4	Structure de la montmorillonite lors de la calcination	77
3.3.1.5	Influence du pourcentage de carbone sur les spectres IR	78
3.3.2	Spectroscopie diélectrique	79
3.3.3	Analyse thermique	81
3.3.3.1	Caramélisation	81
3.3.3.2	Pourcentage de carbone	82
3.3.4	Effet de l'interaction des précurseurs sur la surface spécifique.....	88
3.4	Présence du graphène dans les agglomérations de l'argile.....	90

3.4.1	Analyse par la spectroscopie Raman	90
3.4.2	Analyse par le microscope électronique à balayage	93
3.4.3	Analyse par le microscope électronique à transmission	95
3.5	Effet de la pression sur la conductivité électrique de l'argile et l'argile modifiée	96
3.5.1	Mesure de la conductivité électrique par pression	96
3.5.2	Comparaison de la conductivité par pression	100
3.6	Conductivité thermique.....	101
3.7	Effet de la réduction sur les nanocomposites.....	103
3.7.1	Analyse par spectrométrie infrarouge FTIR	104
3.7.2	Conductivité par pression	105
3.8	Utilisation de la gélatine comme précurseur pour la modification de la bentonite ...	106
3.9	Capacitance	108
CONCLUSION.....		111
RECOMMANDATIONS		115
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		117

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1 Les noms courants de l'argile	7
Tableau 1.2 Classification des minéraux argileux	9
Tableau 1.3 Comparaison entre différentes méthodes pour la préparation du graphène	16
Tableau 1.4 Les études sur la formation de graphène dans les pores d'argile.....	23
Tableau 2.1 La fiche technique du Planétaire Mono Mill Pulverisette 6	46
Tableau 2.2 La fiche technique la granulométrie à diffraction laser Mastersizer 3000.....	47
Tableau 2.3 La conception expérimentale pour les conditions de mélange LDPE / additifs	50
Tableau 2.4 Les détails de l'équation de la chaleur de Fourier	60
Tableau 3.1 Les noms des échantillons préparés avec les deux méthodes, méthode 1 : utilisation du four à micro-onde et méthode 2 : sans micro-onde	70
Tableau 3.2 Le diamètre (D) des échantillons avant le broyage.....	71
Tableau 3.3 Le diamètre (D) des échantillon après le broyage	72
Tableau 3.4 La perte de masse de trois gammes de température.....	87
Tableau 3.5 Le pourcentage de carbone selon les deux équations 3.1 et 3.2	88
Tableau 3.6 Les valeurs de la surface spécifique pour la bentonite, cloisite, (M1 B1 : S1), (M1 C1 : S1), (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2) et (M2 B1 : S5)	89
Tableau 3.7 Le ratio des pics D, G et 2D pour (M1 B1 : S1), (M1 C1 : S1), (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2) et (M2 B1 : S5)	93
Tableau 3.8 Calcul de la capacité pour l'échantillon M1 B1 : S1	109

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Le modèle d'une structure 1 : 110
Figure 1.2	Le modèle d'une structure 2 : 111
Figure 1.3	Graphène à partir du graphite13
Figure 1.4	Illustration schématique des principales configurations expérimentales pour la production du graphène14
Figure 1.5	Vue d'ensemble des applications du graphène17
Figure 1.6	Une possibilité d'une structure de carbone dans les pores d'argile19
Figure 1.7	La méthode de la microonde pour la préparation d'une argile caramélisée.....21
Figure 1.8	La préparation de graphène à partir des ressources naturelles.....21
Figure 1.9	Une comparaison entre les pics de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour la vérification de la caramel aux pores d'argile25
Figure 1.10	La comparaison entre le graphène et le graphite au niveau des changements de Raman.....27
Figure 1.11	L'évolution du pic 2D en fonction du nombre de couches de graphène et la bande 2D de graphite28
Figure 1.12	La spectroscopie Raman pour les nanocomposites à base d'argile et le saccharose29
Figure 1.13	La spectroscopie Raman pour les nanocomposites à base d'argile et la gélatine30
Figure 1.14	Le comportement de la conductivité électrique des différentes poudres de carbone en fonction de la pression31
Figure 1.15	Le microscope à balayage a) argile saccharose b) Nanocomposite argile et saccharose après un traitement thermique33

Figure 1.16	Représentation schématique de phases intermédiaires des espèces organiques adsorbées de précurseurs de carbone	34
Figure 2.1	La bentonite et la cloisite.....	38
Figure 2.2	Le saccharose et la gélatine	39
Figure 2.3	Polyéthylène et le bicarbonate de sodium	40
Figure 2.4	La voie de synthèse utilisée pour la préparation de graphènes supportés sur les couches d'argile, en utilisant du saccharose comme précurseurs.....	41
Figure 2.5	Les nanocomposites après avoir carbonisés dans le four inerte à 750 °C	42
Figure 2.6	Four de recuit sous atmosphère inerte	43
Figure 2.7	Un malaxeur (gauche), l'échantillon de bentonite, eau et sucre (droite)	44
Figure 2.8	Le mélange (argile et précurseurs) après la carbonisation	45
Figure 2.9	Un broyeur de type planétaire mono Mill Pulverisette 6	46
Figure 2.10	La granulométrie à diffraction laser Mastersizer 3000.....	47
Figure 2.11	Un bain d'eau et une centrifugeuse pour faire réduits les nanocomposites	48
Figure 2.12	Un four sous vide (Thermoscientific).....	49
Figure 2.13	Mini extrudeuse MiniLab2	50
Figure 2.14	Polymère à base d'argile et les nanocomposites	51
Figure 2.15	Presse chauffante hydraulique dix tonnes à contrôleur de température. a) contrôleur de température, b) Commande de la presse, c) plaques chauffantes,	52
Figure 2.16	Courbe de la mise du processus de la mise en forme par compression.....	53
Figure 2.17	Spectromètre FTIR Spectrum 2 de Perkin Elmer.....	54
Figure 2.18	Spectromètre 300 r alpha Raman microscope de Witec avec 532 nm excitation de laser.....	55

Figure 2.19	Microscope électronique à balayage (MEB, en anglais scanning electron microscopy SEM) Hitachi SU8230.....	56
Figure 2.20	Principe de mesure thermogravimétrique	57
Figure 2.21	ATG Perkin Elmer SII	58
Figure 2.22	Coupe schématique de l'essai	59
Figure 2.23	Analyse des données de mesure de flux de la chaleur surveillé	61
Figure 2.24	Le porte-échantillon pour la mesure de la conductivité par pression	62
Figure 2.25	Appareil pour l'essai de consolidation utilisé pour mesurer la conductivité en fonction de la pression.....	63
Figure 2.26	Brunauer, Emmett and Teller Instrument (BET)	64
Figure 2.27	Principe de mesure diélectrique	65
Figure 2.28	La poudre avec PTFE dans un mortier agate à gauche et le film à droite	66
Figure 3.1	Pourcentage des passants pour l'échantillon (M2 B1 S5) avant et après le broyage.....	73
Figure 3.2	Les spectres IR de 1) saccharose 2) caramel 3) bentonite et 4) bentonite caramel sous une micro onde.....	74
Figure 3.3	Les spectres IR pour la bentonite, la cloisite , et les des échantillons (M1B1 . S1) et (M1 C1 : S1).....	76
Figure 3.4	Les spectres IR pour la bentonite, M1 B1 : S1 et M2 B1 : S5.....	77
Figure 3.5	La région 3300-3700 cm ⁻¹ de la bentonite vierge et les deux échantillons M1 B1 :S1 et M2 B1 : S5	78
Figure 3.6	Les trois échantillons (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2) et (M2 B1 : S5) préparés à base de la bentonite avec des pourcentages de saccharose 1 :1 , 1 :2 et 1 :5 respectivement.....	79
Figure 3.7	La conductivité de la cloisite et (M1 C1 : S1) à 25 °C, avant et après un cycle de séchage à 150 °C, mesurés par la spectroscopie diélectrique.....	80

Figure 3.8	Les courbes TG et ATD correspondantes au chauffage du saccharose à partir de la température ambiante à 800 °C sous flux d'azote.....	82
Figure 3.9	Les courbes TG et ATD correspondant au chauffage de la bentonite à partir de la température ambiante à 800 °C sous un flux d'air et l'azote	83
Figure 3.10	Les courbes TG et ATD correspondant au chauffage des échantillons à partir de la température ambiante à 800 °C sous flux d'air A) bentonite et B) M1 B1 : S1	84
Figure 3.11	Les courbes TG et ATD correspondant au chauffage des échantillons à partir de la température ambiante à 800 °C sous flux d'air A) cloisite et B) M1 C1 : S1.....	85
Figure 3.12	Les courbes TG et ATD correspondant au chauffage des échantillons à partir de la température ambiante à 800 °C sous flux d'azote A) bentonite, B) (M2 B1 : S1), C) (M2 B1 : S2) et D) (M2 B1 : S5).....	86
Figure 3.13	Les spectres Raman pour la bentonite et la cloisite non traitée.....	90
Figure 3.14	Les spectres Raman pour le nanocomposite.....	91
Figure 3.15	Les images du microscope électronique à balayage de A) Bentonite B) (M1 B1 : S1), C) (M2 B1 : S1), D) (M2 B1 : S2) et E) (M2 B1 : S5)	94
Figure 3.16	Les images au microscope électronique à transmission LVEM 5: A) des couches superposées d'argile et graphène (M2 B1:S2), B) une couche de graphène isolée (M2 B1:S5).....	96
Figure 3.17	Le comportement de la conductivité électrique en fonction de la pression de la bentonite, cloisite, saccharose, (M1 B1 : S1), (M1 C1 : S1), (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2), (M2 B1 : S5) et le Nanoxplore grade C.....	98
Figure 3.18	Le comportement de la conductivité électrique en fonction de la pression de la (M1 B1 : S1), (M1 C1 : S1), (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2), (M2 B1 : S5) et le Nanoxplore grade C	99
Figure 3.19	La densité des nanocomposites (M1 B1 : S1), (M1 C1 : S1), (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2), (M2 B1 : S5) et le Nanoxplore grade C.....	100

Figure 3.20	La conductivité électrique des nanocomposites (M1 B1 : S1), (M1 C1 : S1), (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2), (M2 B1 : S5) et le Nanoxplore grade C sur une pression maximale de 6.5 MPa101
Figure 3.21	La conductivité thermique LPDE, LPDE+10%bentonite, LPDE+10%(M1 B1 : S1), LPDE+10%(M2 B1 : S2), LPDE+10%(M2 B1 : S5).....103
Figure 3.22	Les spectres IR pour le nanocomposite (M2 B2 : S5) et le même nanocomposite après avoir appliquée un protocole de réduction avec le bicarbonate de soude (M2 B2 : S5R).....105
Figure 3.23	Le comportement de la conductivité électrique en fonction de la pression de l'échantillon (M2 B2 : S5) et le même nanocomposite après avoir appliquée un protocole de réduction (M2 B2 : S5R)106
Figure 3.24	Les spectres Raman pour la gélatine carbonisée et l'échantillon (M2 B1 G5) sous un four inerte à 750 °C107
Figure 3.25	Le comportement de la conductivité électrique en fonction de la pression de la (M2 B1 : S5) et (M2 B1 : G5).....108

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermique gravimétrique
BET	La théorie de Brunauer–Emmett–Teller
CNC	Le comité de nomenclature commun
d.s.e.	Diamètre sphérique équivalent
HF	Acide fluorhydrique
IRTF	La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier
LDPE	Polyéthylène à basse densité
OG	Oxyde de graphène
M1 B1 : S1	Échantillon préparé par la première méthode avec 1 : 1 bentonite/saccharose
M1 C1 : S1	Échantillon préparé par la première méthode avec 1 : 1 cloisite/saccharose
M2 B1 : S1	Échantillon préparé par la deuxième méthode avec 1 : 1 bentonite/saccharose
M2 B1 : S5	Échantillon préparé par la deuxième méthode avec 1 : 2 bentonite/saccharose
M2 B1 : S5	Échantillon préparé par la deuxième méthode avec 1 : 5 bentonite/saccharose
M2 B1 : SR5	M2 B1 : S5 réduit
M2 B1 : G5	Échantillon préparé par la deuxième méthode avec 1 : 5 bentonite/gélatine
MEB	Le microscope électronique à balayage
MET	Le microscope électronique à transmission
MMT	Montmorillonite
PAN	Polyacrylonitrile
PP	Polypropylène
PE	Polyéthylène
PS	Polystyrène

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Les unités électriques

V	Volt
Ω	Ohm
F	farad
S	Siemens
mW	Milliwatt
W	Watt

Les unités géométriques

nm	Nanomètre
μm	Micromètre
mm	Millimètre
cm	Centimètre
m	Mètre
cm^{-1}	Nombre d'ondes

Les unités mécaniques

Pa	Pascal
kPa	kiloPascal
MPa	MégaPascal

Les unités thermiques

K	Kelvin
$^{\circ}\text{C}$	Degré Celsius

Les unités temporelles

s	Seconde
h	Heure
Hz	Hertz

INTRODUCTION

1) Contexte et problématique de la recherche

L'argile et les minéraux argileux, soit tels qu'ils sont ou après modification, sont connus comme les matériaux du vingt-et-unième siècle, car ils sont abondants, peu coûteux et respectueux de l'environnement (Bergaya et Lagaly, 2013). Les minéraux argileux ont été largement utilisés pour développer des nanomatériaux fonctionnels, en raison de la polyvalence des silicates à assembler différents types d'espèces actives à l'échelle du nanomètre. Par exemple, des nanoparticules d'oxyde de métal, des polymères ou des composants biologiques peuvent être assemblés aux argiles qui ont donné lieu à une grande variété de nano architectures d'intérêt en tant que catalyseurs, absorbants, et des nanocomposites d'argile polymère entre autres applications (Bergaya et Lagaly, 2006).

Aujourd'hui, nous assistons à une véritable révolution dans le développement du graphène et des matières apparentées dû à la fois au progrès scientifique du point de vue fondamental et les possibilités en émergence rapide de trouver des applications avancées et améliorées pour ces matériaux. L'impact dans ce domaine de recherche est largement connu au cours des dernières années, à ce moment encore moins d'une décennie, après les travaux pionniers de Novoselov et Geim, qui ont isolé le graphène pour la première fois par exfoliation mécanique de graphite (Novoselov et al., 2004). Dès lors, de nombreux articles de revue ont rapporté les procédures de synthèse, la caractérisation et la diversification des demandes de ce type de matériau étonnant, illustrant son énorme intérêt en raison de ses propriétés électriques, thermiques, optiques et mécaniques exceptionnelles. Dans ce sens, certaines applications importantes traitent les composites fonctionnels, les dispositifs de détection, les électrodes conductrices transparentes, les dispositifs de stockage d'énergie tels que les super condensateurs, les batteries lithium-ion et, plus récemment, les dispositifs de stockage d'hydrogène (Guo et Dong, 2011; Huang et al., 2011; Ruiz-García et al., 2013; Zhu et al., 2010).

Bien que l'intérêt dans cette recherche est de montrer la capacité des argiles pour produire des matériaux de graphène à partir des précurseurs organiques comme le saccharose et la gélatine, visant en particulier l'utilisation de la matière organique à partir de ressources naturelles. Cependant, le traitement thermique à une température qui est relativement basse ($<800\text{ }^{\circ}\text{C}$) en l'absence d'oxygène pourrait produire des matériaux carbonés (Bakandritsos, Steriotis et Petridis, 2004; Darder et Ruiz-Hitzky, 2005; Kyotani, Sonobe et Tomita, 1988b).

La production d'un nouveau matériau à base du graphène est basée sur un simple mélange des cristaux de saccharose (sucre de table) et des solides inorganiques poreux en poudre, par exemple le silicate d'argile, ce mélange a produit des matériaux de carbone qui restent associés au solide agissant comme support (Darder et Ruiz-Hitzky, 2005). La fabrication d'un matériau de graphène supporté sur des solides poreux des silicates à l'aide de ressources naturelles était avec une méthode environnementale. De cette façon, les minéraux argileux, des silicates stratifiés d'abondance telle que la montmorillonite, ont été utilisés en tant que matrices pour produire ces matériaux carbonés (Aranda et al., 2006; Aranda, 2007; T. Kyotani, 1988). La montmorillonite, le type d'argile utilisé dans la préparation de ces nanocomposites de graphène est une argile minérale de type 2:1 constituée d'une feuille octaédrique prise en sandwich entre deux feuilles tétraédriques (Zhu et al., 2015). Les couches de montmorillonite contiennent une charge négative, qui doit être stabilisée par des cations inorganiques (Bhattacharyya et Gupta, 2008; He et al., 2001) ou bien un contact avec l'eau.

La problématique dans cette recherche est de contrôler la réaction qui conduisant la formation des matériaux de graphène sur ces solides poreux en vue d'obtenir des matériaux plus homogènes. Tandis que la préparation de ces matériaux doit être avec une approche écologique pour se procurer d'un faible coût et une production possible à grande échelle de matériaux du graphène. Ainsi, le défi est de prouver que ces matériaux contiennent des couches de graphène supportées dans les pores d'argile.

2) Les hypothèses de recherche

Les hypothèses de la recherche sont les suivantes :

- a) il est possible de faire des matériaux hybrides contenant de l'argile et du graphène;
- b) les protocoles de préparation de l'hybride argile et graphène peuvent être simplifié;
- c) l'hybride d'argile et du graphène a une conductivité électrique et thermique plus grande que l'argile.

3) Les objectifs

L'objectif général de ce mémoire est de démontrer qu'il est possible de synthétiser un matériau hybride contenant de l'argile et du graphène.

Les objectifs spécifiques sont les suivants :

- a) identifier les mécanismes pour transformer la matière organique en MMT-carbone et les facteurs qui influencent les réactions pour optimiser la formation de graphène;
- b) caractériser la structure moléculaire, les propriétés de conductivité thermique et électrique de ce matériau produit à base d'argile et faire la corrélation entre la structure et les fonctions;
- c) identifier des applications pour le matériau après l'avoir le caractérisé.

4) Plan du mémoire

Le premier chapitre présente une revue de littérature sur les argiles et leurs structures chimiques afin d'élaborer ces matériaux dans la fabrication d'un nouveau nanocomposite à base de graphène. Un aperçu général des procédures les plus courantes pour préparer des matériaux de graphène et des carbones modèles, une voie alternative récente pour la production de graphène d'une façon environnementale et comment les caractériser ces types des matériaux. Cependant, une partie sur les applications potentielles récentes des matériaux de graphène issus sans retrait du support inorganique seront également analysée.

Le deuxième chapitre présente les matériaux et les méthodes expérimentales utilisées dans ce mémoire de maîtrise. Les types d'argile et les précurseurs de carbone (saccharose et la gélatine) utilisés sont présentés en premier, suivis ensuite par une description des méthodes de traitement et la caractérisation du nouveau matériau.

Finalement, le dernier chapitre présente les résultats expérimentaux. Une comparaison a été faite pour l'argile non traitée et l'argile traitée, ainsi entre les deux méthodes pour la préparation de ces matériaux carbonés. Ces résultats sont ensuite analysés et comparés avec des travaux similaires dans la revue de la littérature.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Mise en situation

Ce chapitre présente une revue de littérature sur les argiles et leurs structures chimiques afin d'élaborer la synthèse d'un nouveau nanocomposite à base de graphène. Un aperçu des procédures les plus courantes de préparer et caractériser les matériaux de graphène est expliqué. Finalement, le chapitre termine par une revue sur les composites d'argiles et graphène.

1.2 Généralité sur l'argile

1.2.1 Argile

L'argile la plus étudiée dans l'industrie de la recherche est la montmorillonite (MMT) (Brigatti, Galan et Theng, 2006). La base de cette recherche a été étudiée sur ce type d'aluminosilicate. De par sa structure et sa composition chimique, elle est celui ayant le plus de pouvoir renforçant (Uddin, 2008). Cette argile a été impliquée dans la synthèse prébiotique de biomolécules et des différentes sources de la vie sur terre. Les argiles sont également devenues indispensables à la vie moderne (Gul et al., 2016). Elles ont été connues et utilisées par les humains depuis l'antiquité. Elle est le matériau de base de nombreux types de céramiques, telles que la porcelaine, des briques, des tuiles et des appareils sanitaires, ainsi qu'ils sont un des constituants essentiels des matières plastiques, les peintures, le papier, le caoutchouc et les produits cosmétiques. L'argile est non polluante et peut être aussi utilisée en tant qu'agent d'élimination de polluant (Bergaya et Lagaly, 2006).

Ainsi, le potentiel de certaines argiles à disperser sous forme de particules unitaires d'une taille nanométrique dans une phase de polymère, formant des matériaux nanocomposites ayant des propriétés supérieures est d'une grande importance pour le futur proche (Bergaya

et Lagaly, 2006; Bergaya et Lagaly, 2013; Gul et al., 2016). La diversité des structures et propriétés des argiles et des minéraux argileux et de leurs larges applications rendent difficile la compilation d'un texte de référence complet sur la science de l'argile (Bergaya et Lagaly, 2013).

1.2.2 Nomenclature de l'argile

Georgius Agricola (1494–1555), le fondateur de la géologie, était apparemment le premier à avoir formalisé une définition de l'argile (Guggenheim et Martin, 1995). Le comité de nomenclature commun (CNC) a défini «l'argile» comme un matériau naturel composé principalement de minéraux à grains fins, qui est généralement en plastique à des teneurs en eau appropriées (Guggenheim et Martin, 1995). Opérationnellement, la «plasticité» peut être définie comme la capacité (d'un matériau d'argile) pour être moulé dans une certaine forme, sans se rompre lorsque le stress est appliqué (Grim, 1968), et pour cette forme à être retenu après que le stress soit enlevé (Guggenheim et Martin, 1995). Cependant, dans l'ingénierie, la plasticité est mesurée ou exprimée en termes de «indice de plasticité», qui est, la différence de teneur en eau entre les limites liquides et plastiques du matériau argileux (Bergaya et Lagaly, 2013). En règle générale, une argile avec un indice de plasticité $> 25\%$ auraient tendance à se dilater ou gonfler lorsqu'il est mouillé (Bergaya et Lagaly, 2006).

Bien que la taille des particules soit un paramètre clé dans toutes les définitions de l'argile, il n'y a pas de limite supérieure généralement acceptée. Cependant, certaines disciplines et professions définissent classiquement une taille maximale de particules d'argile. Dans la pédologie, par exemple, la «fraction d'argile» se réfère à une classe de matériaux dont les particules sont < 2 mm de diamètre sphérique équivalent (d.s.e.) (Moore, Guggenheim et Martin, 1996).

En effet, le mot «argile» dans de nombreuses publications est souvent englobé dans des termes tels que «solide microporeux» ou «matériau stratifié» (Bergaya et Lagaly, 2006; Grim, 1953; Grim, 1962; 1968). Comme l'argile est utilisée sous plusieurs termes,

le tableau 1.1 présente les noms courants de l'argile selon le Handbook of clay science (Bergaya et Lagaly, 2013).

Tableau 1.1 Les noms courants de l'argile
Tiré de Bergaya et Lagaly (2013)

Les noms courants de l'argile	L'origine	Principal constituant de l'argile minérale
Argile de Ball	Sédimentaire	Kaolinite
Bentonite	Altération de la roche volcanique ou authigène	Montmorillonite
Blanchissement de la terre	Bentonite activée par un acide	Montmorillonite décomposée
Argile commune	Sédimentaire ou érosion	Souvent illite / smectite
Argile de chine	Hydrothermale	kaolinite
Argile réfractaire	Sédimentaire	Kaolinite
Argile silex	Sédimentaire avec la suite	Kaolinite
kaolin primaire	Residual or by hydrothermal alteration	Kaolinite
kaolin secondaire	Sédiments authigène	Kaolinite
Argile réfractaire	Sédiments authigène	Kaolinite
Laponite		Hectorine-type smectite
Nano argile	Synthétique	La majorité de la montmorillonite
Cloisite Na ⁺	Synthétique	Une minérale de la bentonite, une nano argile micro granulaire.

1.2.3 Propriétés d'argile

Les minéraux argileux sont caractérisés par certaines propriétés :

- a) l'anisotropie des couches ou de particules (Bergaya, Jaber et Lambert, 2011);
- b) durcissement suite au séchage à cuisson ; cela s'applique pour la plupart des minéraux argileux (Bergaya et Lagaly, 2006);
- c) une structure en couches avec une dimension de l'ordre du nanomètre (Bergaya et Lagaly, 2006; Bergaya et Lagaly, 2013);
- d) plasticité (Bergaya et Lagaly, 2013);
- e) l'épaisseur de la couche 1 : 1 est d'environ 0,7 nm, et celle de la 2:1 est d'environ 1 nm (Bergaya, Jaber et Lambert, 2012);
- f) l'existence de plusieurs types de surfaces : les surfaces basales externes (plans) et des surfaces de bord, ainsi que les surfaces internes (Annabi-Bergaya et al., 1980; 1981; Annabi-Bergaya, Estrade-Szwarczkopf et Van Damme, 1996);
- g) la facilité avec laquelle l'extérieur, et souvent aussi la surface interne peuvent être modifiés (par adsorption, échange d'ions ou greffage) (Bergaya et Lagaly, 2006).

1.2.4 Structure et minéralogie des minéraux d'argile

Les minéraux argileux sont classés en différentes catégories dans la littérature. Ces classifications sont basées sur leur origine et leur structure chimique (Obaje, Omada et Dambatta, 2013). Cette classification est principalement due à la variation de leur structure en couches semblable à une feuille (Bergaya, Jaber et Lambert, 2012). Les principaux groupes comprennent la kaolinite, des smectites, l'illite et le groupe des chlorites. Les minéraux argileux peuvent être classés en quatre grands groupes (Gul et al., 2016). Bien que les minéraux argileux soient divisés en deux catégories illustrées dans les figures 1.1 et 1.2. (Brigatti, Galan et Theng, 2006).

Le groupe de la kaolinite se compose de trois éléments, la kaolinite, la dickite et la nacrite chacun ayant une formule de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; la différence entre eux est dans leur structure en couches (Gul et al., 2016).

Tableau 1.2 Classification des minéraux argileux
Tiré de Gul et al. (2016)

Les groupes	Les noms de groupes	La formule générale
Kaolinite	Kaolinite Dickite Nacrite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5 (\text{OH})_4$
Smectite	Montmorillonite Pyrophyllite Talc Saponite Nontronite	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2$ $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$
Illite	Illite	$(\text{K}, \text{H})\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$
Chlorite	Amesite Chamosite Cookeite Daphniite	$(\text{Mg}, \text{Fe})_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ $(\text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Fe}_3 \text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ $\text{LiAl}_5\text{Si}_3\text{O}_{10} (\text{OH})_8$ $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Le groupe d'argile smectite est considéré parmi les plus larges. Il comprend cinq membres importants. Le plus célèbre de tous est la montmorillonite (le type d'argile utilisée dans cette recherche) (Uddin, 2008). D'autres organes tels que le talc, la pyrophyllite, la saponite et la nontronite sont également répandus. Une formule générale pour étudier la composition chimique de ce groupe peut être représentée comme $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{H}) (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Zn})_2 (\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ (Gul et al., 2016).

La troisième catégorie importante de minéraux argileux est illustrée par le groupe illite comprenant illite, le seul et l'unique type argile commune (Bergaya, Jaber et Lambert, 2011; Gul et al., 2016). La formule générale de l'illite peut être représentée par $(K, H) Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 \cdot xH_2O$ (Bergaya, Jaber et Lambert, 2012; Gul et al., 2016).

1.2.4.1 Minéraux argileux 1 : 1

Dans les minéraux argileux 1 : 1 (par exemple dioctaédrique kaolinite et en serpentinite trioctaédrique), chaque couche est d'environ 0,7 nm d'épaisseur. La surface de la couche est constituée uniquement d'atomes d'oxygène (Ox_b) appartenant à la couche tétraédrique, tandis que l'autre surface est composée d'atomes Ox_o (principalement des groupes OH) de la feuille octaédrique (figure 1.1) (Bish, 1993; Smrčok, Gyepesová et Chmielová, 1990).

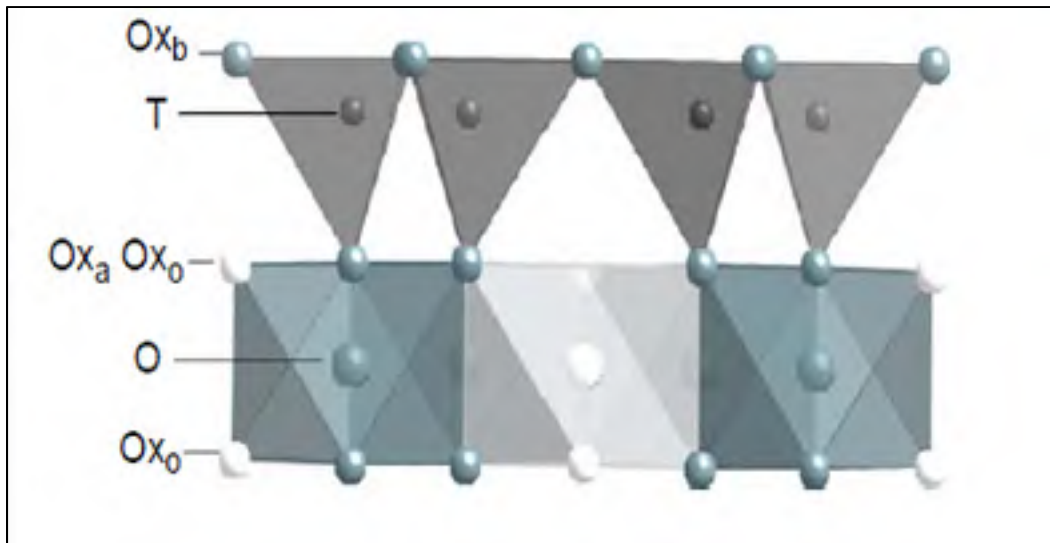


Figure 1.1 Le modèle d'une structure 1 : 1
Tirée de Brigatti, Galan et Theng (2006)

1.2.4.2 Minéraux argileux 2 : 1

Les minéraux argileux 2 : 1 sont constitués d'une feuille octaédrique prise en sandwich entre deux feuilles tétraédriques opposées (Brigatti, Galan et Theng, 2006). Les deux tiers des groupes hydroxyle sont remplacés par des atomes d'oxygène tétraédriques apicaux (figure

1.2). Les deux surfaces d'une couche consistent en des atomes d'oxygène tétraédriques de base Ox_b (Brigatti, Galan et Theng, 2006; Guggenheim et Martin, 1995).

Les smectites, les types d'argile utilisés dans ce projet, sont des phyllosilicates 2 : 1 avec une charge totale (négative) de la couche entre 0,2 et 0,6 par demi-cellule de l'unité et peuvent être classés selon les critères suivants (Brigatti, Galan et Theng, 2006) :

- a) une couche dioctaédrique ou trioctaédrique, telle que la montmorillonite (le type utilisé dans cette étude) (Beermann et Brockamp, 2005; Voora, Al-Saidi et Jordan, 2011);
- b) une composition chimique octaèdre (Brigatti, Galan et Theng, 2006);
- c) la densité et l'emplacement de charge de couche.

Les smectites contiennent de l'eau sous plusieurs formes. L'eau contenue dans les pores peut être éliminée par séchage dans des conditions ambiantes (Brigatti, Galan et Theng, 2006; Uddin, 2008).

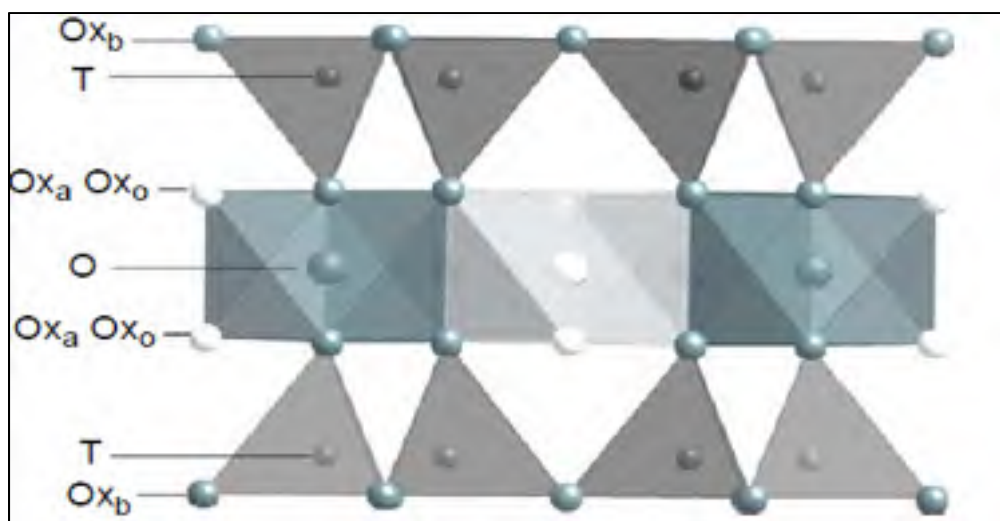


Figure 1.2 Le modèle d'une structure 2 : 1
Tirée de Brigatti, Galan et Theng (2006)

1.2.5 Modification organique des argiles

Les argiles organiquement modifiées sont préparées par le remplacement des cations inorganiques présents dans les argiles naturelles. Les cations organiques utilisés dans ce procédé de remplacement sont alors capables d'adsorber d'autres composés organiques. Ainsi, une argile organiquement modifiée peut adsorber des constituants organiques qui sont ailleurs peut-être affectés négativement par des argiles non modifiées. Les argiles organiquement modifiées peuvent être mélangées avec des agents de stabilisation supplémentaires (comme le ciment, la poussière de four à ciment, ou des cendres volantes) pour solidifier les sols contaminés ou de déchets organiques en une masse stable (Meier, Nueesch et Madsen, 2001).

Au cours de la dernière décennie, l'utilisation des argiles organiquement modifiées comme additif pour améliorer les performances des polymères purs a été établie. Des améliorations peuvent inclure un module relativement élevé, une résistance accrue et une résistance à la chaleur (Ray et al., 2004).

1.3 Graphène

1.3.1 Généralité sur le graphène

La nanotechnologie ouvre des nouvelles frontières en science des matériaux et de l'ingénierie pour répondre aux besoins de l'humanité en créant des nouveaux matériaux, en particulier des nanomatériaux de carbone. Après avoir que Geim et Novoselov ait eut un prix Nobel pour leurs travaux sur le graphène, des efforts considérables ont été faits pour exploiter ce matériau dans des diverses application (figure 1.4) (Liu et al., 2012).

Le graphène est constitué d'une seule couche d'atomes de carbones. En termes simples, le graphène est une mince couche de carbone pur. Il s'agit d'une seule couche d'atomes de carbone étroitement liée qui sont liées ensemble dans un treillis en nid d'abeille hexagonal. En termes plus complexes, il s'agit d'une allotropie de carbone dans la structure d'un plan

d'atomes liés sp^2 avec une longueur de liaison moléculaire de 0,142 nm. Ainsi, les couches de graphène empilées les unes sur les autres forment du graphite, avec un espacement inter planaire de 0,335 nm (Garaj, Hubbard et Golovchenko, 2010).

Dans ce sens, des développements nouveaux sont en cours de réalisation, ayant comme objectif d'atteindre une production économique et de haute qualité. Après un aperçu des procédures les plus courantes de préparer des matériaux de graphène et des carbones modèles, une voie alternative récente pour la production chimique de graphènes dans un contexte vert sera discutée. Cette voie est basée sur l'utilisation des solides poreux pour la génération de graphènes supportés. Des applications potentielles récentes des matériaux de graphène issus sans retrait du support inorganique seront également analyser (Ruiz-García et al., 2014a).

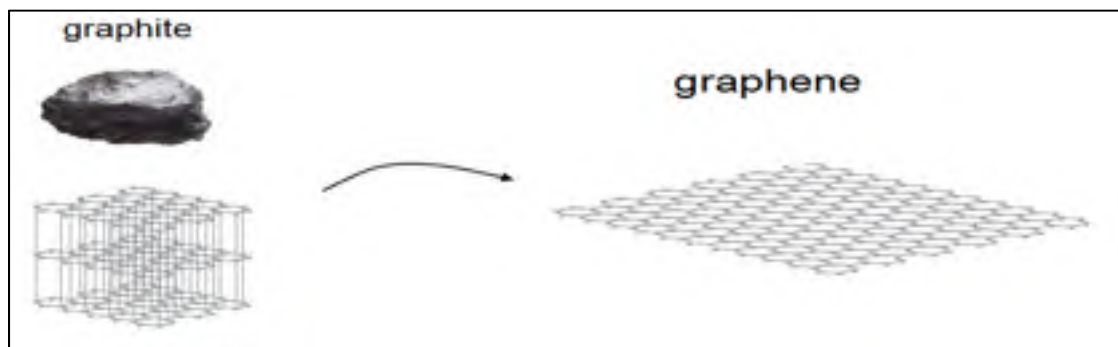


Figure 1.3 Graphène à partir du graphite

La figure 1.4 illustre les principales configurations expérimentales pour la production du graphène :

- a) clivage micromécanique ;
- b) la liaison anodique ;
- c) Photo exfoliation ;
- d) liquide d'exfoliation de phase ;
- e) la croissance de SiC, ce qui laisse une surface riche en C formant graphène ;
- f) la précipitation à partir de carbone contenant le substrat métallique ;

- g) procédé CVD ;
- h) moléculaire d'épitaxie de faisceau, les sources de carbone différentes et des substrats (à savoir SiC, Si, etc.) peuvent être exploitées ;
- i) la synthèse chimique en utilisant du benzène comme blocs de construction (Bonaccorso et al., 2012; Ferrari et al., 2015).

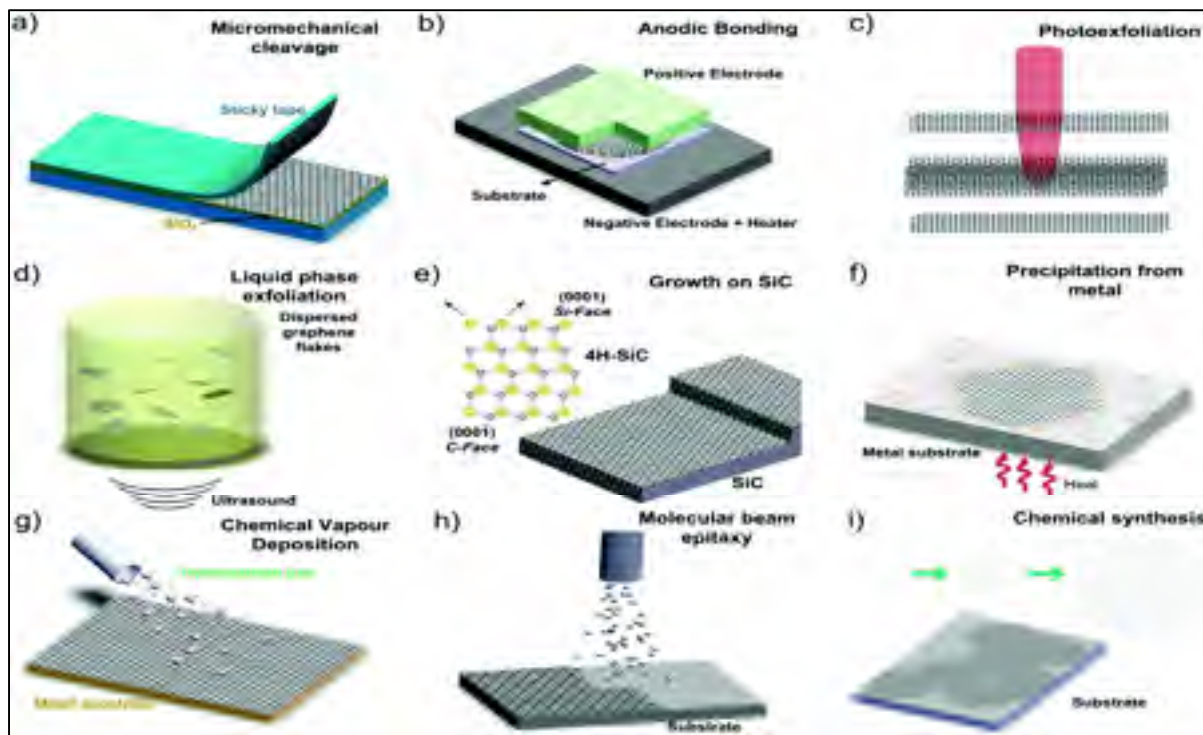


Figure 1.4 Illustration schématique des principales configurations expérimentales pour la production du graphène
Tirée de Ferrari et al. (2015)

Aujourd'hui, nous assistons à une véritable révolution dans le développement du graphène et des matières apparentées due à la fois au progrès scientifique du point de vue fondamental et les possibilités en émergence rapide de trouver des applications avancées et améliorées pour ces matériaux. L'impact dans ce domaine de recherche est largement connu au cours des dernières années. Après les travaux pionniers de Novoselov et Geim, qui ont isolé le graphène, pour la première fois, par exfoliation mécanique de graphite. Dès lors, de nombreux articles de revue ont rapporté sur les procédures de synthèse, la caractérisation et

la diversification des demandes de ce type de matériau étonnant, illustrant son énorme intérêt en raison de ses propriétés électriques, thermiques, optiques et mécaniques exceptionnelles. Dans ce sens, certaines applications importantes traitent les composites fonctionnels, les dispositifs de détection, les électrodes conductrices transparentes, les dispositifs de stockage d'énergie tels que les super condensateurs, les batteries lithium-ion et, plus récemment, les dispositifs de stockage d'hydrogène (Ruiz-García et al., 2014a).

1.3.2 Méthodes de préparation du graphène

Diverses procédures ont été proposées pour la préparation du graphène, la quasi-totalité d'entre elles sont seulement applicables à l'échelle du laboratoire (Dreyer, Ruoff et Bielawski, 2010; Huang et al., 2011; Ruiz-García et al., 2014a; Singh et al., 2011; Zhu et al., 2010). Le graphène est constitué d'une seule couche d'atomes de carbones organisés en nid-d'abeilles hexagonal sp^2 (Ruiz-García et al., 2014a). Le tableau 1.3 présente une comparaison entre diverses méthodes de la préparation du graphène.

Tableau 1.3 Comparaison entre différentes méthodes pour la préparation du graphène

Les méthodes	Les avantages	Les désavantages	La qualité du graphène
Oxyde de graphène (méthode de Hummers) (Marcano et al., 2010)	Production à grande échelle.	Coûteuses et nuisibles.	Production en masse des matériaux à base du graphène. Qualité moyenne de la déposition des couches du graphène
Exfoliation micromécanique de graphite (scotch tape) (Geim et Novoselov, 2007; Ruiz-García et al., 2014a).	Extrêmement utile pour des études fondamentales.	Inapplicable pour la production au niveau industriel.	Conduire à des couches simples et de hautes qualités de graphène.
Exfoliation par irradiation de graphite (Hernandez et al., 2008)	Une alternative efficace pour la production au niveau industriel.	Limiter à la préparation des composites à base du graphène	La production uniforme des nanofeuilles du graphène (NSG) n'est pas assurée.
Dépôt chimique en phase vapeur (Kim et al., 2009; Li et al., 2009).	Pour le moment, offre la meilleure fabrication du graphène.	La fabrication du matériau prendre beaucoup, ainsi des équipements coûteux ont nécessaires.	La meilleure méthode, un contrôle précis des nombres de couches du graphène et un bon contrôle de la taille du graphène.

1.3.3 Applications du graphène

La production et le stockage d'énergie sont les deux domaines de recherche où la demande croissante pour l'amélioration des performances des dispositifs d'énergie et l'exigence de ressources énergétiques plus vertes constituent un immense intérêt de la recherche. Le graphène, avec la vaste gamme de propriétés électrochimiques uniques et hautement souhaitable qu'il offre, ouvre les portes vers des applications électrochimiques comme des supers condensateurs, des batteries de lithiums ainsi que des circuits informatiques (Liu et al., 2012) et des applications dans le domaine de construction comme le renforcement des bâtiments avec des matrices polymères à base du graphène.

Outre ses nombreuses propriétés pour l'électronique, les applications du graphène sont pratiquement infinies. La figure 1.5 montre quelque applications du graphène dans différents secteurs allant de la conductrice à des capteurs chimiques, des dispositifs émettant de la lumière, les composites, l'énergie, les écrans tactiles et de l'électronique haute fréquence (Ferrari et al., 2015).



Figure 1.5 Vue d'ensemble des applications du graphène
Tirée de Ferrari et al. (2015)

1.4 Graphène supporté dans des supports poreux d'argile

La synthèse modèle des matériaux de carbone consiste en la préparation de répliques de carbone suivant plusieurs étapes :

- a) le remplissage des pores externes ou internes d'un solide avec des précurseurs organiques synthétiques ou naturels;
- b) traitement thermique de carbonisation de la matière organique;
- c) séparation physique ou chimique du matériau de carbone résultant.

En général, les solides poreux utilisés pour la synthèse modèle de carbone sont des matériaux inorganiques, tels que divers types de silice poreux, les zéolites et les silices méso poreux et les argiles (Ruiz-García et al., 2014a).

1.4.1 Graphène dans des pores d'argile

Kyotani et ses collaborateurs (1988) soient les premiers à avoir eu l'idée d'un nouveau matériau monocouche de carbone supportée dans les pores d'argile (Kyotani, Sonobe et Tomita, 1988a). Les matériaux de carbone ont de nombreuses propriétés physiques et chimiques intéressantes, en raison d'une grande variété de liaison chimique, de la structure cristalline. Un nouveau procédé de préparation d'un graphite hautement orienté à partir de polyacrylonitrile (PAN) a été développé à base de l'ouverture interlamellaire de montmorillonite (MMT) comme un espace à deux dimensions pour la carbonisation. Le composé d'intercalation MMT-PAN a été préparé et traité thermiquement à 700 °C pour produire du carbone du PAN entre MMT lamelles. Le carbone a été libéré du MMT par un traitement acide et soumis à un traitement thermique à différentes températures allant jusqu'à 2800 °C. L'espacement interplanaire du carbone traité à 2800 °C était très proche de celle du cristal de graphite idéal (Kyotani, Sonobe et Tomita, 1988b).

Bakandritsos et son groupe ont développé la méthode proposée par Kyotani pour la fabrication des nanocomposites de graphène dans des pores d'argile. L'utilisation d'un précurseur, comme le saccharose a donné la naissance à des nanocomposites de graphène

supportés dans les pores d'argile (Bakandritsos, Steriotis et Petridis, 2004). La figure 1.6 présente la méthode développée par Bakandritsos. Les argiles smectite partagent avec les graphènes une structure stratifiée commune qui pourrait faire avancer leur combinaison mutuelle pour former des nanocomposites hybrides argilocarbone. Ensuite, la recherche s'est poursuivie sur la formation de graphène à partir d'argile et de précurseurs naturels par le groupe d'Eduardo Huiz-Hitky et ensuite à partir d'argile et de plastique à recycler par un groupe chinois.

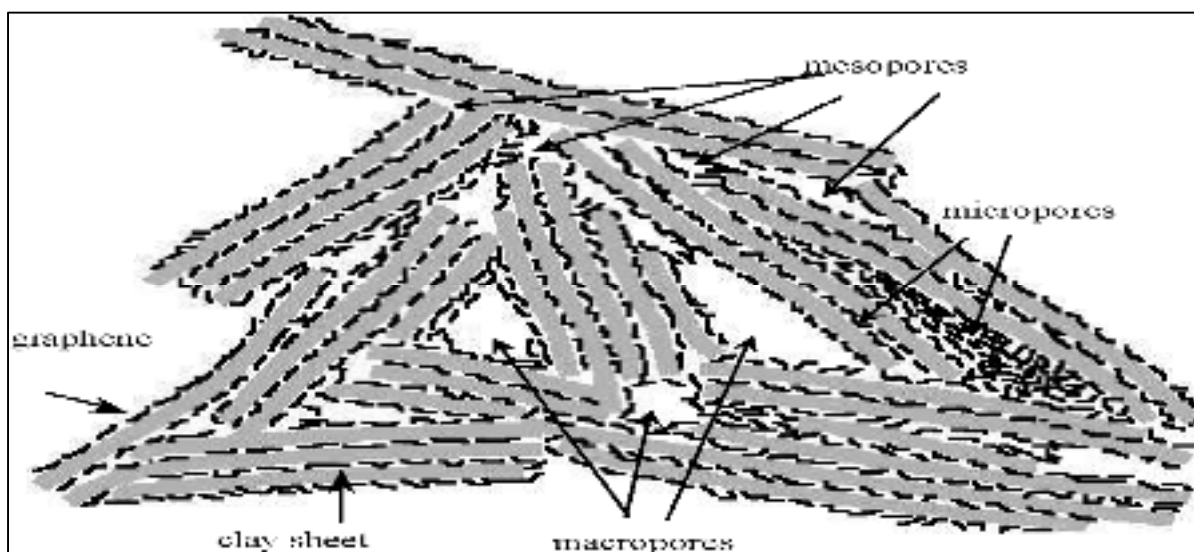


Figure 1.6 Une possibilité d'une structure de carbone dans les pores d'argile
Tirée de Bakandritsos, Steriotis et Petridis (2004)

1.4.2 Graphène à partir des précurseurs naturels

1.4.2.1 Généralités sur la méthode de préparation

Les solides poreux divers (silice, les argiles, les zéolithes) sont adaptés pour réaliser la formation de ces matériaux de graphène, mais surtout, les minéraux argileux qui présentent un intérêt particulier en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques, en plus de leur abondance, de la sécurité et leur bas prix. Les smectites, telles que la montmorillonite, et les argiles fibreuses telles que la sépiolite et palygorskite, ont été utilisés avec succès comme

substrats poreux pour produire des carbones nanostructures contenant des matériaux de graphène en utilisant diverses ressources communes telles que les hydrates de carbone (par exemple, le saccharose) et des protéines (par exemple, la gélatine) (Darder et Ruiz-Hitzky, 2005; Ruiz-García et al., 2014a; Ruiz-García et al., 2013).

On outre, l'amélioration de l'approche modèle par Margarita Darder et Eduardo Ruiz-Hitzky puisqu'ils ont montré la capacité des argiles et d'autres, solides, poreux pour produire des matériaux de graphène à partir de divers précurseurs organiques, visant en particulier l'utilisation de la matière organique à partir de ressources naturelles. Le traitement thermique à une température qui est relativement basse ($<800\text{ }^{\circ}\text{C}$) en l'absence d'oxygène d'un simple mélange des cristaux de saccharose et d'argile, a produit des matériaux de carbone qui restent associés au solide poreux comme support (Darder et Ruiz-Hitzky, 2005; Ruiz-García et al., 2014a). Le caramel intercalé dans l'argile, il peut se transformer thermiquement à des températures supérieures à 450°C en des couches de carbone. D'une manière similaire à celle rapportée par Kyotani et d'autres chercheurs, à savoir les feuilles de carbone intercalé entre les couches d'argile de silicate et présentant une épaisseur d'environ 0,4 nm, qui correspond à une monocouche de carbone (feuilles de graphite unique ou dans un cas idéal de graphène) (Darder et Ruiz-Hitzky, 2005).

1.4.2.2 Processus de la synthèse de graphène à partir de précurseurs organique et d'argile

La synthèse commence par le mélange physique du saccharose et de l'argile. Ensuite, le avecchauffage se fait en deux étapes : la première sous une irradiation aux micro-ondes et la seconde dans un four classique sous l'atmosphère de N_2 pour éviter la combustion de la matière organique. Dans la première étape, le saccharose est rapidement transformé en caramel, qui pénètre à l'intérieur des pores du silicate (figure 1.6), alors que dans la deuxième étape le processus de carbonisation a lieu. Quand des silicates lamellaires, tels que la montmorillonite, sont utilisés dans la première étape, les diagrammes des rayons X des matériaux obtenus montrent une augmentation de l'espace basal de l'argile confirmant l'intercalation du caramel formée (Ruiz-García et al., 2014a).



Figure 1.7 La méthode de la microonde pour la préparation d'une argile caramélisée
Tirée de Darder et Ruiz-Hitzky (2005)

La figure 1.8 schématise la méthode développée par Eduardo Ruiz-Hitzky et ses collaborateurs sur la préparation de graphène à base de l'argile fibreuse, à partir de ressources naturelles comme le saccharose et la gélatine. Bien que le saccharose se transforme en caramel en présence de sépiolite. Un traitement thermique des nanocomposites à 800 °C a été fait pour avoir des matériaux carbone-argile avec des couches de graphène supportés sur le silicate (Ruiz-Hitzky et al., 2011).

Cependant, la caramélisation est un processus complexe résultant dans des centaines de produits chimiques. Lorsque le saccharose est chauffé, de grandes quantités de substances humiques sont formées. Tandis que le saccharose adsorbé sur des silicates lamellaires semble être un grand intérêt pour comprendre le mécanisme de caramélisation en phase supportée (Darder et Ruiz-Hitzky, 2005).

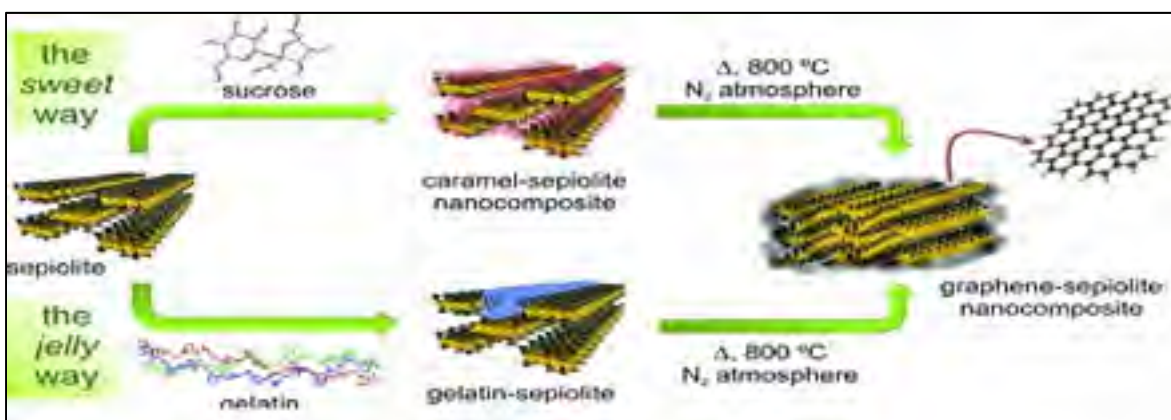


Figure 1.8 La préparation de graphène à partir des ressources naturelles
Tirée de Ruiz-Hitzky et al. (2011)

1.4.3 Graphène à partir de la réutilisation des déchets plastiques

La réutilisation des déchets plastiques, pour synthétiser des nanomatériaux de carbone haute valeur ajoutée (CNM), ne montre pas seulement des avantages avec des sources abondantes, mais il fournit aussi un moyen potentiel de recyclage des déchets plastiques en grande partie.

À ce jour, de nombreuses études ont été menées pour convertir des matières plastiques neuves et de déchets, y compris le polypropylène (PP), polyéthylène (PE), et le polystyrène (PS) en des nanomatériaux de carbone (CNM) comme les nanotubes de carbone (CNT), des nanofibres de carbone (CNF), et les sphères de carbone (CS).

En fait, la conversion des déchets plastiques en de graphène est difficile parce que les produits de dégradation comprennent en plus des hydrocarbures légers et des composés aromatiques qui sont favorables, des alcènes à longue chaîne qui sont difficile à convertir en graphène. Ainsi, la question clé qui se pose, afin de convertir efficacement des déchets plastiques en graphène, est de savoir comment transformer les déchets plastiques en hydrocarbures légers et aromatiques, et de catalyser par la suite la carbonisation de ces produits de dégradation en graphène (Gong et al., 2014).

1.4.4 Comparaison entre les méthodes de production de graphène par l'argile

On présente dans cette partie la méthode de la formation du graphène dans les pores d'argile, le tableau 1.4 récapitule le premier groupe qui a commencé la recherche sur cette méthode en arrivant au deuxième groupe qui a essayé de développer la méthode et finalement le troisième groupe qui a vraiment donné la naissance à cette méthode.

Tableau 1.4 Les études sur la formation de graphène dans les pores d'argile

1	(Kyotani, Sonobe et Tomita, 1988a)	La possibilité de créer un nouveau matériau de carbone par un nouveau procédé était le but de la recherche. La préparation d'un graphite hautement orienté à partir de poly acrylonitrile (PAN) à l'aide de l'ouverture inter lamellaire de montmorillonite (MMT) comme un espace à deux dimensions pour la carbonisation. Le composé MMT-PAN a été préparé et traité thermiquement à 700 °C pour produire du carbone du PAN entre les couches MMT.
2	(Bakandritsos, Steriotis et Petridis, 2004)	L'approche était inspirée de la première méthode, telle que l'intercalation de sucre dans les argiles smectite sous un après traitement thermique sous Ar. L'activation du saccharose cette fois était par un traitement de H ₂ SO ₄ d'argile carbone, dans lequel la structure en couches de l'argile est conservée.
3	(Darder et Ruiz-Hitzky, 2005)	La nouvelle méthode est basée sur une réaction de micro-ondes assistée de saccharose avec 2: 1 phyllosilicate appartenant à la famille des minéraux argileux. Le saccharose donne la naissance des monocouches de carbone intercalé sur les macromoléculaires de l'argile lorsque ces mélanges de ce disaccharide avec le MMT sont chauffés dans un four à micro-ondes monomodale. La caractéristique la plus intéressante de ces composés est : ils sont respectueux à l'environnement, de faibles coûts et une conductivité électrique remarquable.
4	(Gong et al., 2014)	La réutilisation des déchets plastiques, pour synthétiser des nanomatériaux de carbone haute valeur ajouté (CNM), ne montre pas seulement des avantages avec des sources abondantes et d'être un bon marché mais il fournit aussi un moyen potentiel de recyclage des déchets plastiques en grande partie.

1.4.5 Caractérisation

La caractérisation de ces nano composés a été indiquée la formation de matériaux de graphène avec des propriétés intéressantes selon Eduardo et ses collaborateurs (Ruiz-García et al., 2014a). Comme on l'a indiqué précédemment ci-dessous, le principe a été basé sur la formation des nanocomposites d'une voie verte facile pour une préparation potentielle à grande échelle de matériaux de graphène à partir de ressources naturelles, telles que les glucides et les protéines, assemblés à des solides poreux à base de silice, sans présence d'agents réducteurs, ni l'utilisation de réactifs chimiques polluants et agressifs dans le processus (Ruiz-García et al., 2014a; Ruiz-García et al., 2013).

1.4.5.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est un outil pour vérifier la formation de caramel, indiquée par la disparition des pics de diffraction telle que mentionnée dans la figure 1.9 (Darder et Ruiz-Hitzky, 2005). La disparition de certains pics illustre une formation de caramel dans les pores des silicates (Darder et Ruiz-Hitzky, 2005).

La figure 1.9 est présentée selon l'ordre suivant :

- a) saccharose;
- b) caramel préparé sous irradiation micro-ondes (120 W) pendant 9 min;
- c) montmorillonite;
- d) nanocomposites à base de la montmorillonite et le saccharose sous irradiation de micro-ondes (120W) pendant 6min;
- e) nanocomposites à base de la montmorillonite et le saccharose sous irradiation de micro-ondes (120W) pendant 9 min.

Cette figure montre les spectres (IRTF) de la région $1000-600\text{ cm}^{-1}$ des composés de départ et les nanocomposites de type caramel préparée avec la smectite (Darder et Ruiz-Hitzky, 2005). Dans cette région, ils ont inclus le spectre de caramel préparé en l'absence d'argile (fig. 1.11b), dans les mêmes conditions expérimentales pour la comparaison avec le spectre

du saccharose. Les bandes à partir de disaccharides à 991, 917, 909, 868, et 850 cm^{-1} (fig. 1.9a), qui sont attribuées à des vibrations symétriques et asymétriques de pyranose et furanose anneaux, changent clairement après caramélisation. Dans le spectre IR de caramel (fig. 1.9b), les bandes à 922, 893, 864 et 777 cm^{-1} remplacent les bandes du sucrose vierge. Les nanocomposites présentent un mélange des bandes correspondant à la fois au caramel et d'argile, montrant un léger décalage en raison de modifications de leurs interactions intermoléculaires.

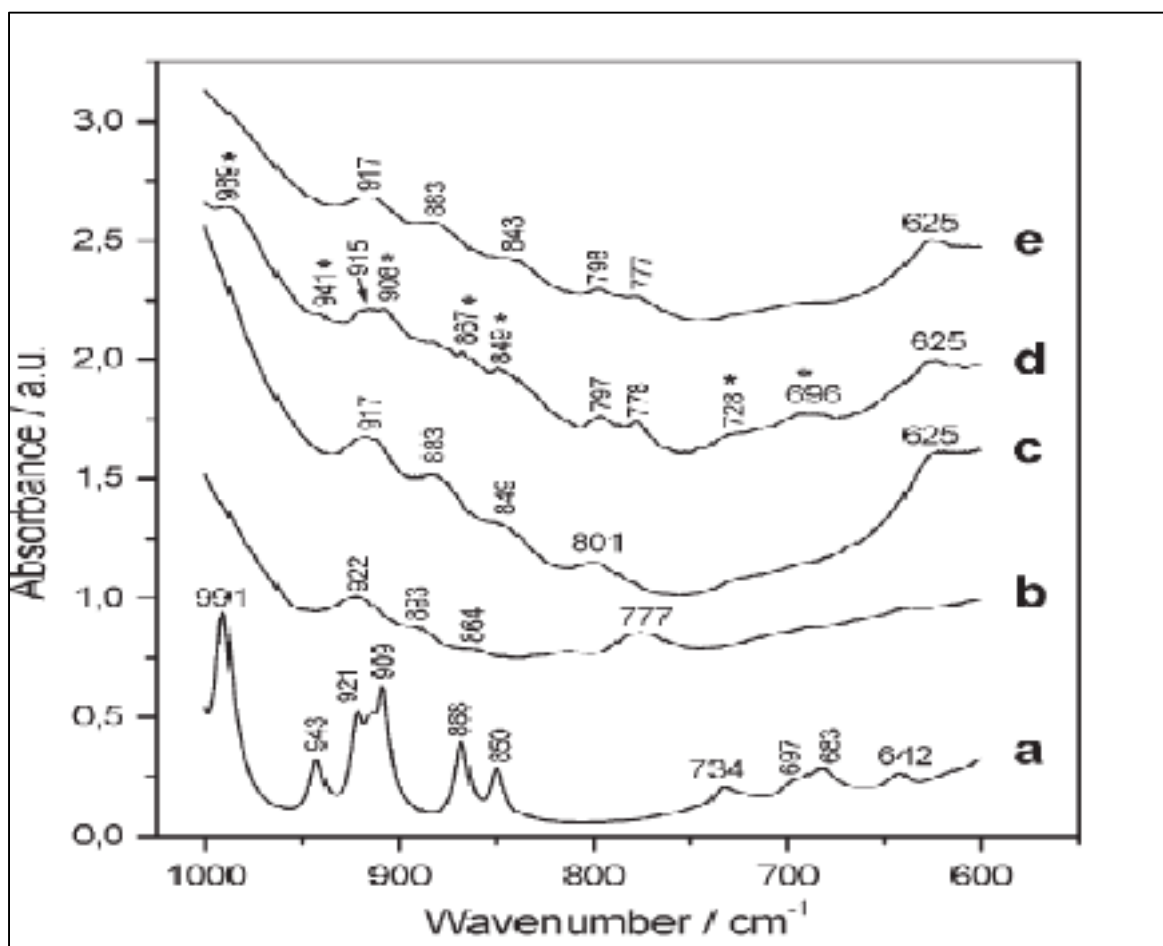


Figure 1.9 Une comparaison entre les pics de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour la vérification de la caramel aux pores d'argile
Tirée de Darder et Ruiz-Hitzky (2005)

1.4.5.2 Spectroscopie Raman

Parmi les méthodes de caractérisation des couches de graphène on trouve la spectroscopie Raman. La spectroscopie Raman utilise une source de lumière cohérente pour sonder les modes de vibration à l'intérieur du substrat. Ces vibrations comprennent le pic 2D du graphène ainsi que la cartographie du ratio D/G du graphène (Ferrari, 2007). Le procédé du rapport de pic D/G est assez précis pour un graphène vierge, cependant des défauts dans le réseau de graphène sont connus pour affecter l'intensité du pic D et par conséquent, le rapport D/G. Il peut également être observé que ce rapport change brutalement au niveau des bords des couches de graphène (Ferrari et al., 2006; Ferrari, 2007; Graf et al., 2007).

Le pic G est dû à la liaison d'étirement de toutes les paires de sp^2 dans les anneaux et les chaînes (Ferrari et al., 2006). Le pic de D est dû aux modes de vibration d'atomes sp^2 dans les anneaux, donc associées à des défauts locaux (Ferrari et al., 2006; Ferrari, 2007; Ruiz-García et al., 2014b).

La figure 1.10 présente une comparaison des pics G et 2D de graphène et de graphite. Le pic 2D dans le graphite est constitué de deux composants $2D_1$ et $2D_2$, d'une hauteur d'environ $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$ du pic G (Ferrari et al., 2006; Ferrari, 2007). Néanmoins, une couche de graphène a un seul pic 2D, qui est environ quatre fois plus intense que le pic G (Ferrari et al., 2006; Ferrari, 2007).

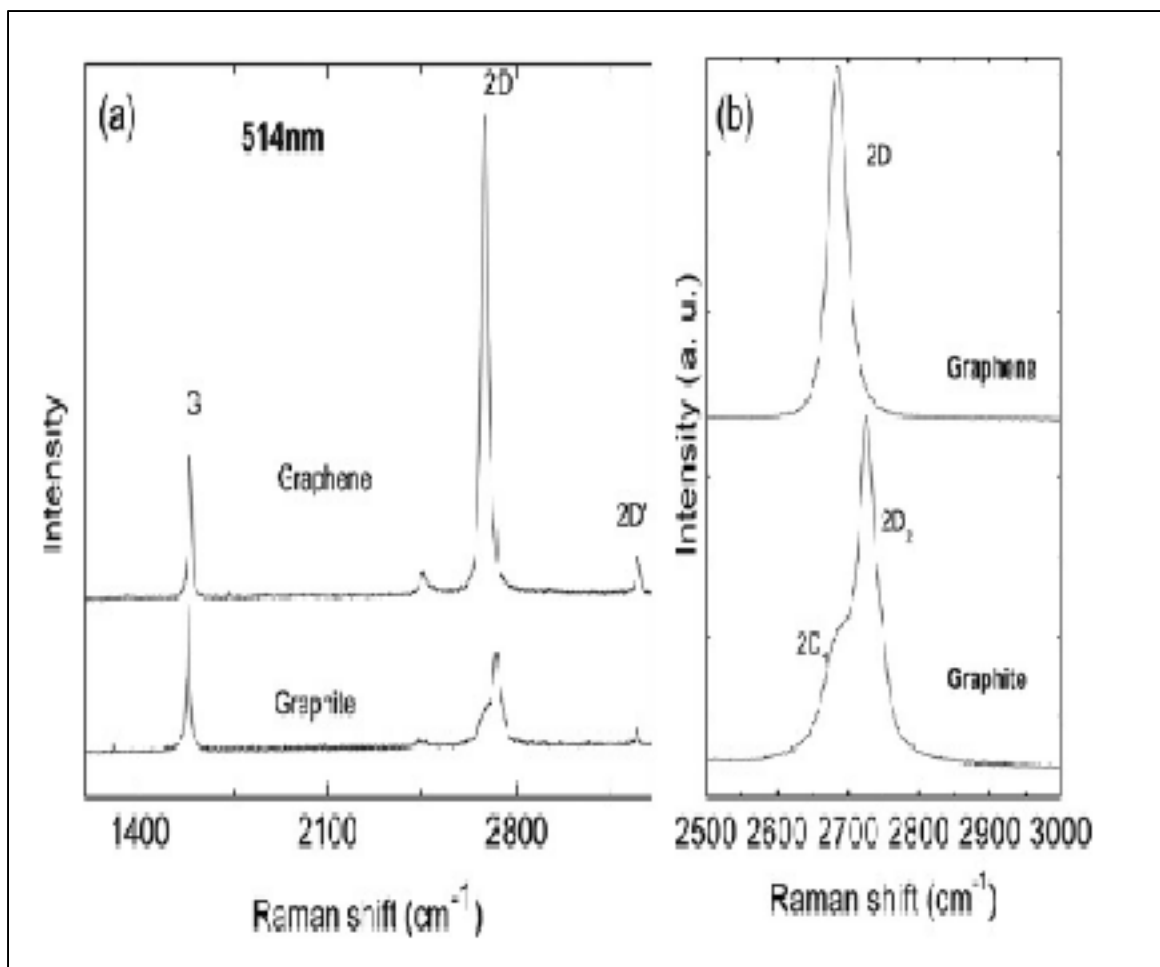


Figure 1.10 La comparaison entre le graphène et le graphite au niveau des changements de Raman
Tirée de Ferrari et al. (2006)

La figure 1.11 montre une augmentation supplémentaire du nombre de couches conduit à une diminution significative de l'intensité relative des pics 2D de fréquences inférieures. Pour plus de cinq couches, le spectre Raman devient à peine distinct de celui du graphite (Ferrari, 2007). Ainsi la spectroscopie du Raman peut clairement identifier une seule couche, de bicouche ou moins de cinq couches (Ferrari et al., 2006; Ferrari, 2007).

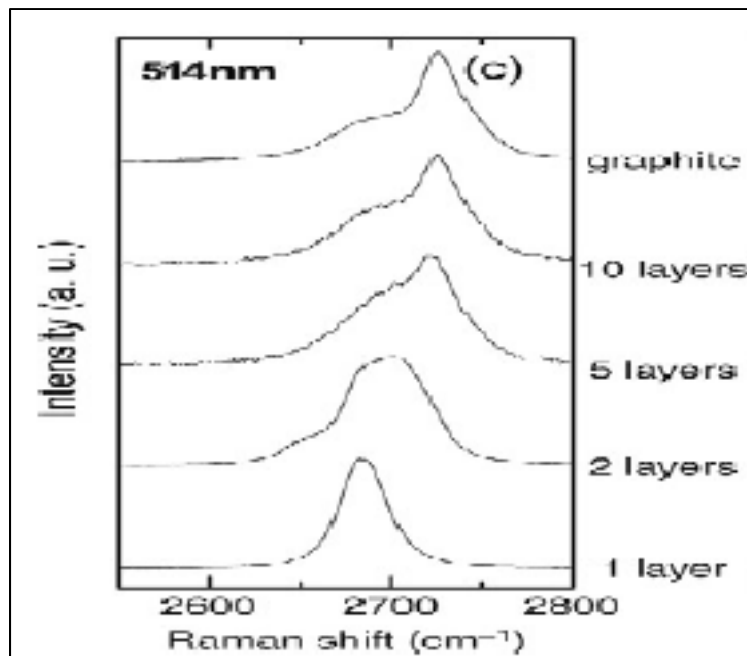


Figure 1.11 L'évolution du pic 2D en fonction du nombre de couches de graphène et la bande 2D de graphite
Tirée de Ferrari (2007)

La figure 1.12 présente les spectres Raman des nanocomposites de graphène supportés dans les pores d'argile. Ils offrent des informations utiles sur les défauts (bande D) et dans le plan de vibration des atomes de carbone sp^2 (la bande G), ainsi que l'ordre d'empilement (bande 2D) de graphène supporté dans des pores d'argile.

Les bandes D et G sont identifiées à 1365 et à 1600 cm^{-1} . Cependant, une comparaison entre les deux figures 1.11 et 1.12 montre que la présence d'un large pic 2D centré à 2700 cm^{-1} dans les nanocomposites préparés à base d'argile est dû probablement des multicouches de graphènes entre l'agglomération de l'argile (Cristina et al., 2014; Eduardo Ruiz-Hitzky et al., 2011; Ruiz-García et al., 2013).

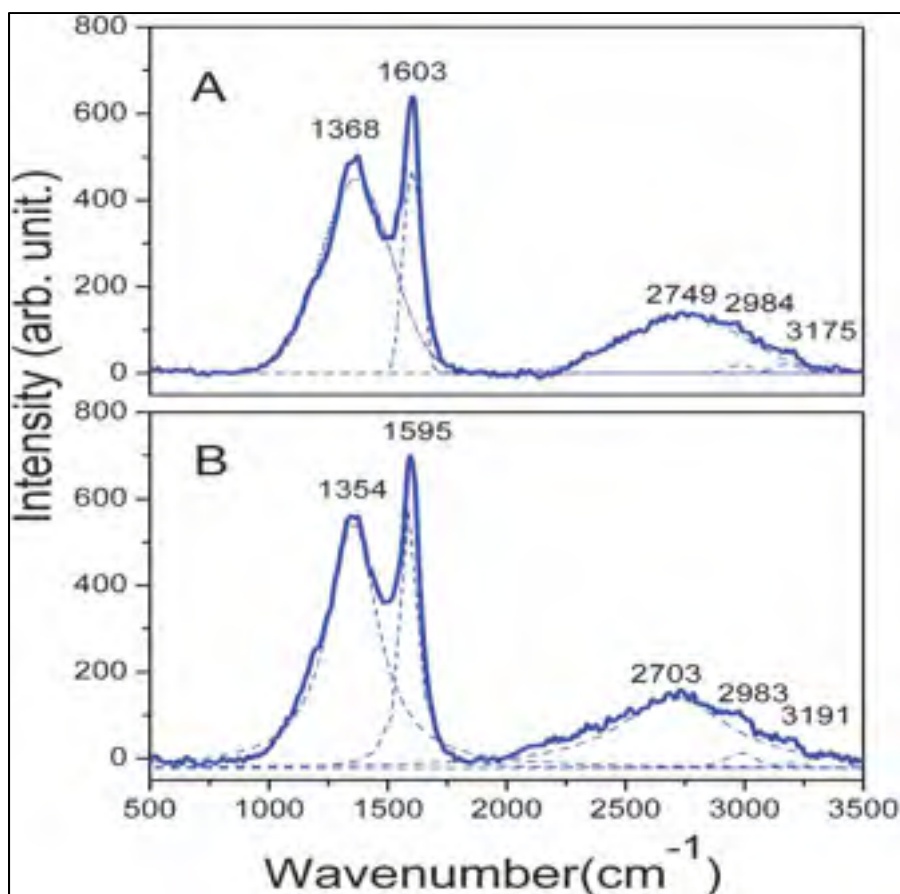


Figure 1.12 La spectroscopie Raman pour les nanocomposites à base d'argile et le saccharose
Tirée de Ruiz-García et al. (2013)

La figure 1.13 présente la Raman spectroscopie pour un nanomatériau à base d'argile, mais avec un précurseur différent que le saccharose. Une indication déterminante de l'impact du silicate avec ce type de précurseur (gélatine) dans la génération de graphène dopé à l'azote.

L'inversion de l'intensité des bandes G et D dans les spectres Raman est un indicateur de la contribution relative des atomes de carbone hybridé sp^2 et sp^3 . Quand la gélatine est carbonisée en l'absence de la sépiolite, le rapport entre l'intensité de la classe D et le groupe G est de l'ordre de 0,67, tandis qu'en présence de la de sépiolite ce ratio est égale à 1,2 (Eduardo Ruiz-Hitzky et al., 2011).

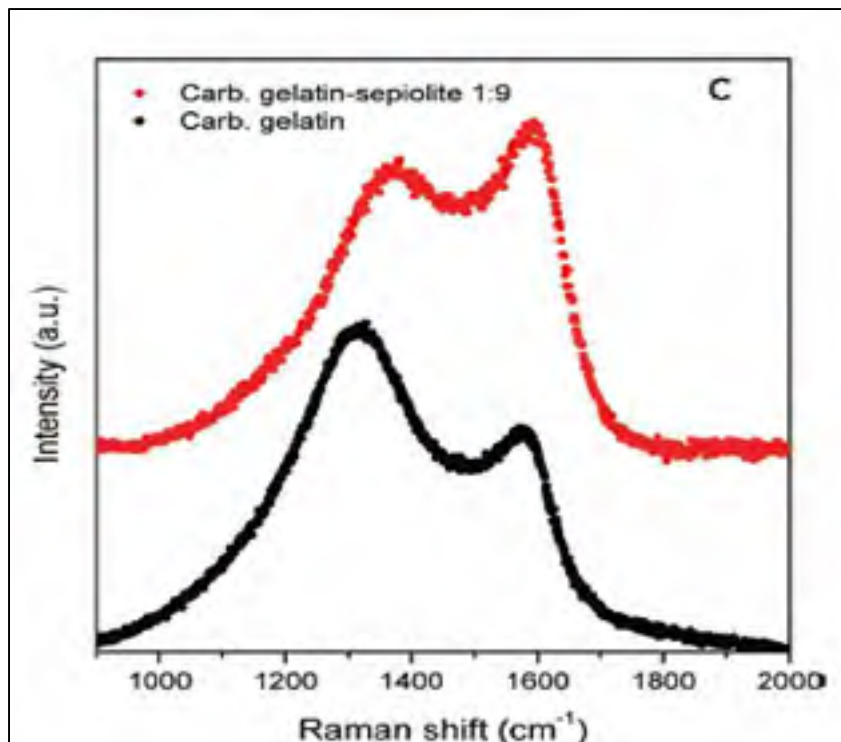


Figure 1.13 La spectroscopie Raman pour les nanocomposites à base d'argile et la gélatine
Tirée de Eduardo Ruiz-Hitzky et al. (2011)

1.4.5.3 Conductivité par pression

La conductivité électrique d'une poudre est généralement inférieure à celle des particules individuelles, car l'interface entre les particules offre une résistance supplémentaire pour le transport des charges (Marinho et al., 2012). L'application de pression augmente la conductivité essentiellement en élargissant la zone de contact située entre les particules ; une certaine déformation élastique et plastique peut également se produire. Dans la phase finale, ce qui correspond au degré maximal théorique de compactage la conductivité de la particule n'est en général pas atteinte, car les effets de contact ne peuvent pas être complètement éliminés (Marinho et al., 2012). La conductivité en fonction des données de pression sont représentée dans la figure 1.14. Les données représentent une moyenne de trois mesures. Une comparaison de la conductivité des poudres de graphite, le carbone noir, graphène et la

nanotube de carbone a été faite pour voir l'influence de la pression sur les contacts des particules de chaque poudre (Marinho et al., 2012)

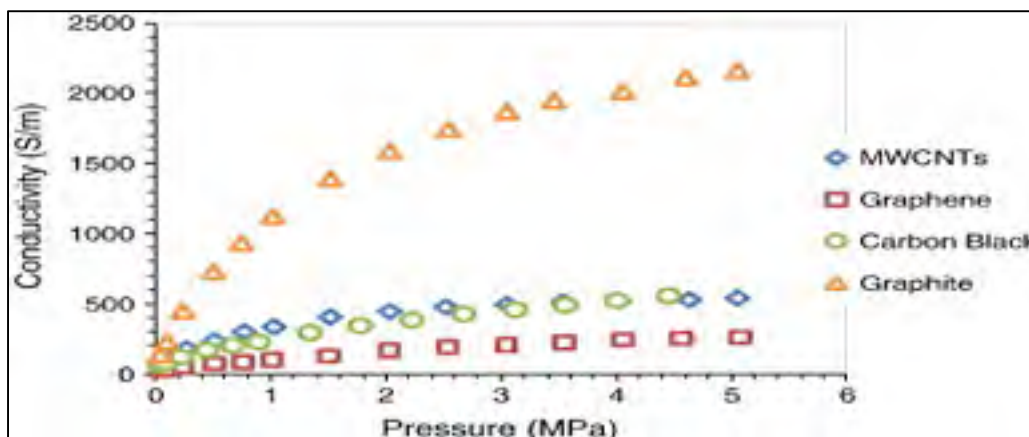


Figure 1.14 Le comportement de la conductivité électrique des différentes poudres de carbone en fonction de la pression
Tirée de Marinho et al. (2012)

Après avoir compacté la poudre pour tous les matériaux, la conductivité dépend essentiellement de la densité de tassement. Cependant, dans une première phase de pressage, la densité est commandée par le réarrangement et la fragmentation d'agglomérats, suivi d'un second régime où la déformation élastique et plastique détermine la densité. Le comportement conducteur est directement régi par ces deux mécanismes pour les matériaux avec des particules anisotropes, le graphite, le graphène et les nanotubes de carbone comme présenté dans la figure 1.14. Pour le noir de carbone, la relation n'est pas directe et de bons contacts conducteurs sont déjà formés à basse densité, en dessous de $0,5 \text{ g/cm}^3$, avant déformation globale (Marinho et al., 2012).

1.4.5.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau focalisé d'électrons à haute énergie pour générer une variété de signaux à la surface des échantillons solides. Les signaux qui en découlent des interactions électrons-échantillon révèlent des informations sur

l'échantillon comprenant une morphologie externe (texture), la composition chimique et la structure cristalline et l'orientation des matériaux constituant l'échantillon (Oatley, Nixon et Pease, 1966).

La figure 1.15 montre que le traitement thermique du silicate lamellaire en présence de saccharose a marqué des modifications de textures de l'argile de départ. De cette manière, les modifications morphologiques des échantillons observés au microscope électronique à balayage montrent des images une agglomération des particules d'argile sous l'effet de cohésion du caramel (figure 1.15a). En revanche, après le traitement thermique qui convertit le caramel en carbone, une structure en couches est de nouveau observée (Fig. 1.15b).

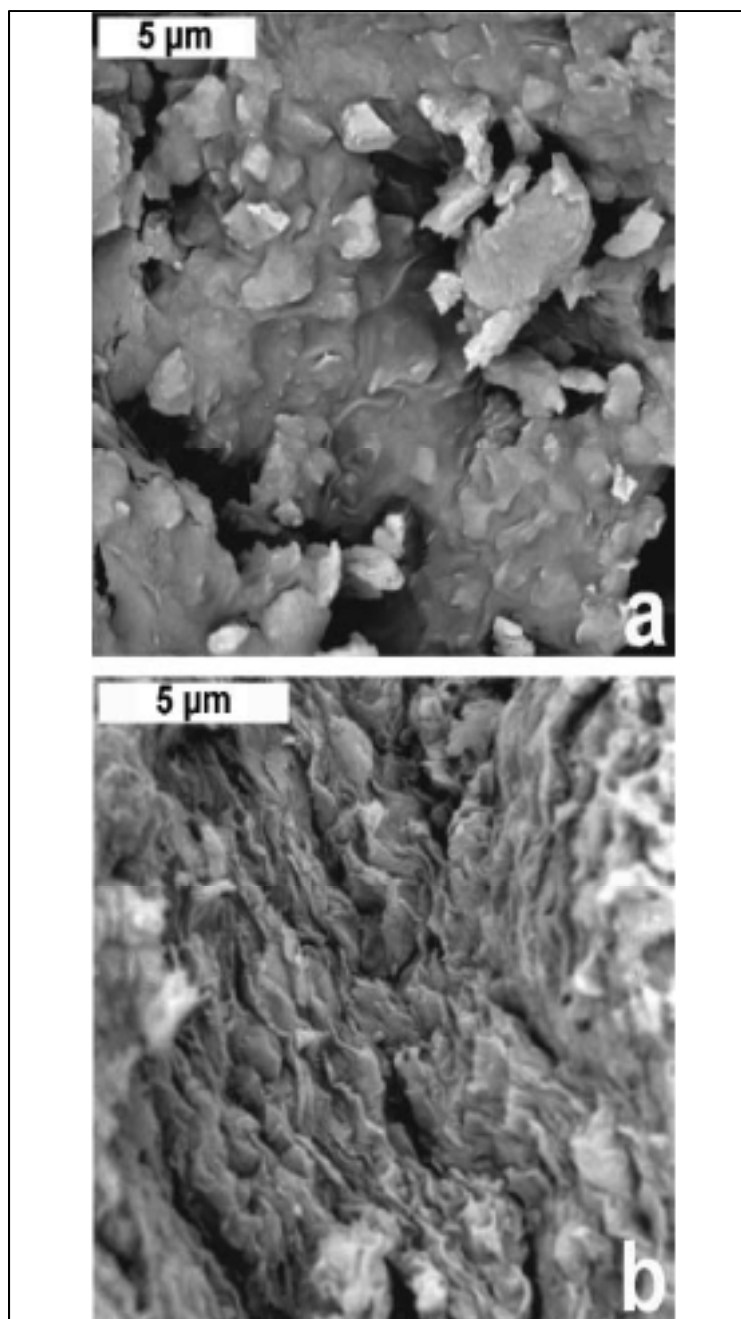


Figure 1.15 Le microscope à balayage
a) argile saccharose b) Nanocomposite argile
et saccharose après un traitement thermique
Tirée de Darder et Ruiz-Hitzky (2005)

1.4.6 Les applications pour les nanocomposites d'argile et du graphène

La production de graphène à l'intérieur des pores (endogène), par une façon classique, ainsi que sur les surfaces externes (exogènes) fournit la connectivité entre les particules du solide comme illustrée dans la figure 1.16 (Ruiz-García et al., 2014a) .

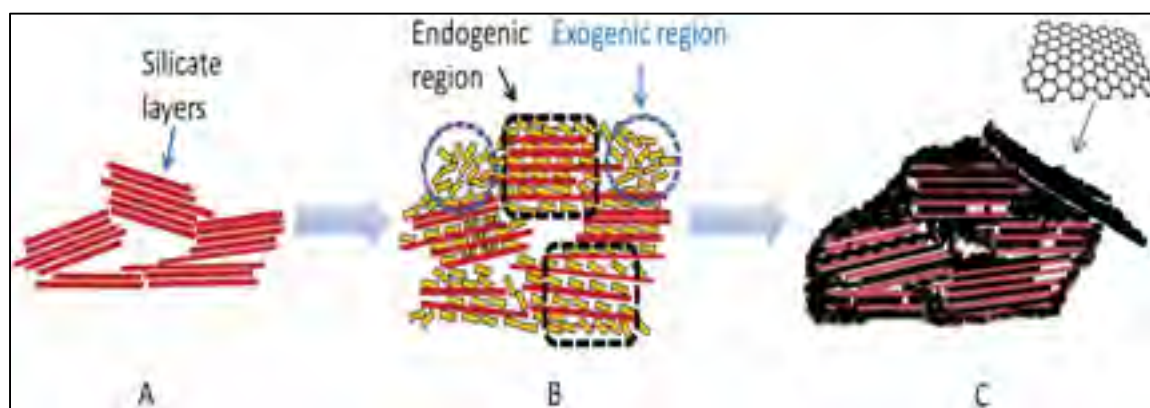


Figure 1.16 Représentation schématique de phases intermédiaires des espèces organiques adsorbées de précurseurs de carbone
Tirée Ruiz-García et al. (2014a)

L'ensemble des systèmes d'argile carbone offrent des applications attrayantes sans avoir recours à l'extraction du matériel similaire au graphène (Ruiz-Garcia et al., 2014). En dépit de cela, peu d'études qui envisagent l'utilisation des intermédiaires de support de carbone sans élimination du substrat poreux ont été rapportées. La présence du substrat inorganique, l'argile par exemple, peut fournir des caractéristiques avantageuses supplémentaires. En ce sens, la synergie entre la conductivité électrique conférée par les feuilles de carbone sp^2 et la zone de surface spécifique élevée inhérente au substrat de silicate pourrait rendre ces matériaux bien adaptés pour des applications dans des dispositifs électrochimiques (Ruiz-García et al., 2014a).

De cette façon, l'amélioration des électrodes pour les piles des batteries de lithium rechargeables et les super condensateurs à doubles couches ont été étudiés en utilisant des matériaux de graphène-sépiolite (Fernández-Saavedra et al., 2008; Gómez-Avilés et al.,

2007; Ruiz-García et al., 2013), montrant la possibilité d'utiliser ces graphènes pour le stockage d'énergie propre. Par exemple, un matériau sépiolite-graphène a été évalué comme étant une électrode pour des piles de lithium rechargeable (Gómez-Avilés et al., 2010). L'utilisation de ces graphènes supportés par les argiles dans des super condensateurs a également été testée, mais les résultats préliminaires rapportés ne sont pas très bons, probablement dû au fait que le dispositif mis en place n'a pas été optimisé (Ruiz-García et al., 2013).

Toujours dans le contexte de matériaux pour le stockage de l'énergie, les graphènes supportés par l'argile ont été testés pour démontrer leur utilité pour le stockage d'hydrogène. Dans certains cas, l'utilisation de silicates tels que la sépiolite nano poreux peut entraîner des effets synergiques favorisant la capacité d'adsorption-désorption de l'hydrogène dans ces substrats (Fernandes, 2011; Ruiz-Garcia et al., 2014).

Les graphènes supportés dérivés de saccharose et la MMT ont également été proposés pour des applications comme adsorbants dans des milieux aqueux et gazeux. Ainsi, ces composites de carbone-argile ont été capables d'adsorber le bleu de méthylène et le 2,4,6-trichlorophénol à partir de l'eau, ainsi que le CO₂, qui pourrait être appliquée pour sa séparation des mélanges gazeux (Bakandritsos et al., 2005; Ruiz-García et al., 2014a).

Cependant, dans ces applications, l'élimination de l'homologue de l'argile a donné lieu à des adsorbants plus efficaces que les matériaux de carbone-argile. Le graphène supporté pourrait également être utilisé comme charges pour la préparation de nanocomposites polymère - argile conductrice, en combinant l'effet de renforcement avec les propriétés de conduction des composés similaires au graphène (Ruiz-García et al., 2014a; S. Valle, 2010).

Enfin, les graphènes fabriqués sur le support des silices ont été évalués comme charges dans des résines époxy résultant en une amélioration modérée de leurs propriétés de traction, bien qu'ils nécessitent toujours une optimisation pour augmenter la conductivité électrique des nanocomposites (Ruiz-García et al., 2014a).

1.5 Composites d'argile et graphène

Récemment des études ont été développées sur l'assemblage des nano plaquettes de graphène avec des minéraux argileux. Cette approche a été fonctionnée sous un traitement sono mécanique, le but était de comparer les dispersions du graphène avec l'argile et en l'absence d'argile. Les résultats ont montré que l'absence d'argile a créé une décantation rapide du produit dans l'eau, par contre la présence d'argile, les dispersions résultantes restent stables pendant des mois, sans effet de synergie (Ruiz-Hitzky et al., 2016).

Cette recherche a ouvert les portes vers des matériaux conducteurs avancés à base de petites quantités des nano plaquettes de graphène en raison des interactions des molécules telles que les colorants organiques, ainsi que les polymères dans certains types d'argile comme la sépiolite. En fait, l'utilisant de très petites quantités des nano plaquettes de graphène peut obtenir des composites avec une conductivité électrique importante, en conservant les propriétés mécaniques améliorées, à un moindre coût.

CHAPITRE 2

MÉTHODOLOGIE

2.1 Mise en situation

Ce chapitre présente les matériaux et les méthodes expérimentales utilisées dans ce mémoire de maîtrise. Les types d'argile et les précurseurs de carbone (saccharose et la gélatine) utilisés sont présentés en premier, suivis ensuite par une description des méthodes de traitement et la caractérisation du nouveau matériau.

2.2 Caractéristiques techniques des matériaux

2.2.1 Argiles

2.2.1.1 Bentonite

La bentonite sodique provient de Canadian Clay Product INC. (Wilcox, Saskatchewan). Elle a été utilisée comme un produit initial pour la fabrication des nanocomposites. Sa densité est de 2,6 et la capacité d'échange cationique (65-85) (meq/100g).

2.2.1.2 Cloisite

La Cloisite Na⁺ est un minérale de bentonite synthétique, une nano argile micro granulaire basée sur un minéral naturel pour les polymères aqueux ayant des propriétés de surface optimisées et la composition des cations pour l'exfoliation dans des systèmes aqueux. Elle a été fournie par compagnie BYK Additives & Instruments. La densité de la cloisite est 2,86.

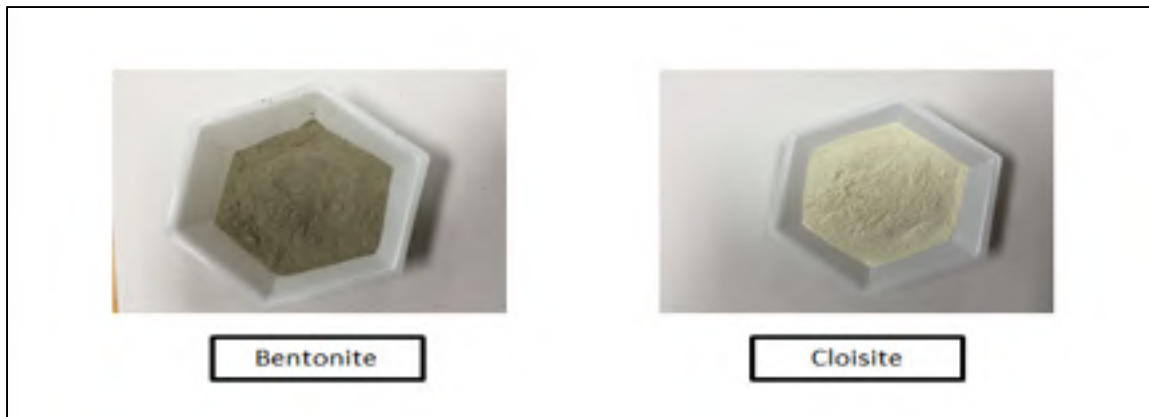


Figure 2.1 La bentonite et la cloisite

2.2.2 Précurseurs

2.2.2.1 Saccharose

Le saccharose est un disaccharide constitué d'une molécule de glucose unie à une molécule de fructose par une liaison glycosidique. C'est le sucre de table extrait de la canne à sucre ou de la betterave à sucre. Il était fourni par Sigma-Aldrich.

2.2.2.2 Gélatine

La gélatine utilisée dans ce projet est de type alginate de sodium $(C_6H_7O_8Na)_n$. Elle a été fournie par Sigma-Aldrich. La figure 2.2 présente les sources de carbone utilisées comme des précurseurs dans la préparation des nanocomposites.

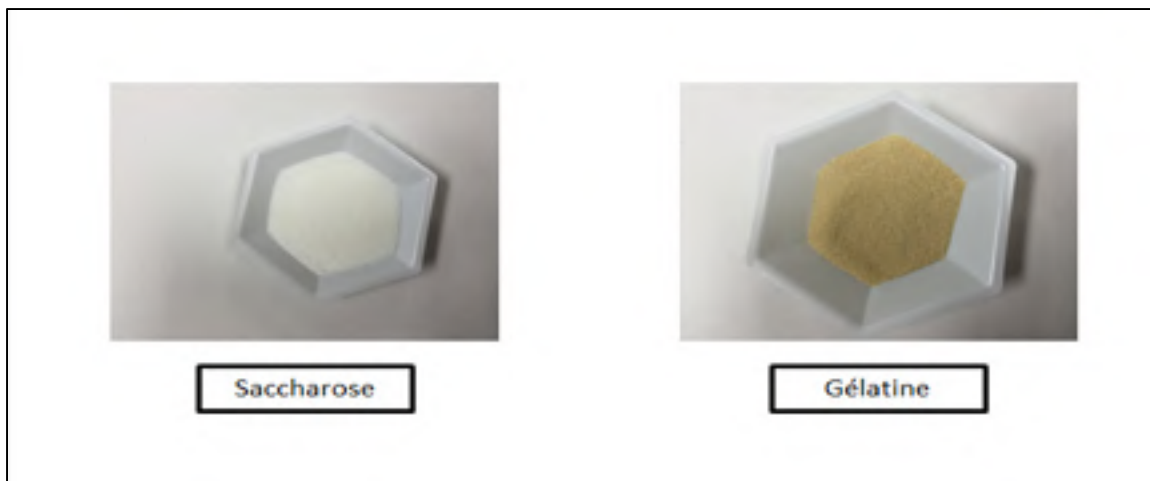


Figure 2.2 Le saccharose et la gélatine

2.2.3 Polyéthylène de basse densité

Le polyéthylène de basse densité utilisé est le produit (LDN248P1200), de Marplex Australie (figure 2.3). C'est un produit naturel, non pigmenté, libre ayant une faible densité de $1,2 \text{ g/cm}^3$. La poudre a été broyée en polyéthylène additif avec une taille de particule typique de $95 \% < 500 \text{ microns}$.

2.2.4 Bicarbonate de sodium

Le bicarbonate de sodium (figure 2.3) a été utilisé dans le but d'un protocole de réduction sur la deuxième méthode de fabrication des nanocomposites (Aunkor et al., 2015). Sa formule est de NaHCO_3 . Il a été fourni par Sigma-Aldrich.

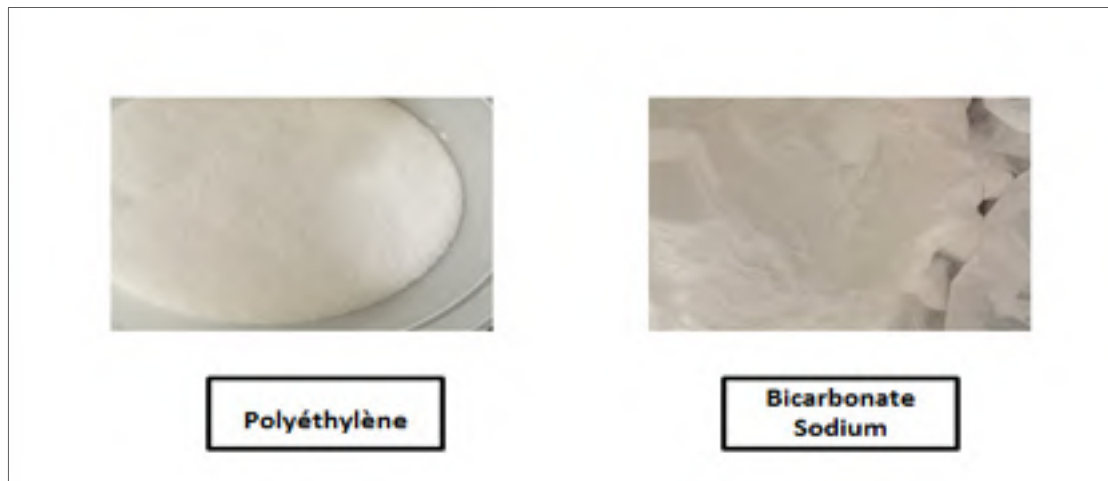


Figure 2.3 Polyéthylène et le bicarbonate de sodium

2.3 Procédés de synthèse de graphène à base de précurseurs organiques

2.3.1 Première méthode

Le saccharose peut être facilement transformé en caramel par un traitement thermique qui aboutit à une perte d'eau et d'espèces organiques volatiles dans un processus complexe, donnant naissance à un matériau polymère connu sous le nom de « humine » (Darder et Ruiz-Hitzky, 2005). L'intercalation de caramel doit être fondue dans les phyllosilicates (montmorillonite) en utilisant des micro-ondes (MW), l'irradiation à partir des micro-ondes conduits à des nanocomposites hybrides caramel-argile qui peuvent encore être transformé en des nanocomposites graphène supporté dans des couches d'argile par chauffage thermique à 750°C en l'absence d'oxygène (figure 2.4) (Darder et Ruiz-Hitzky, 2005).

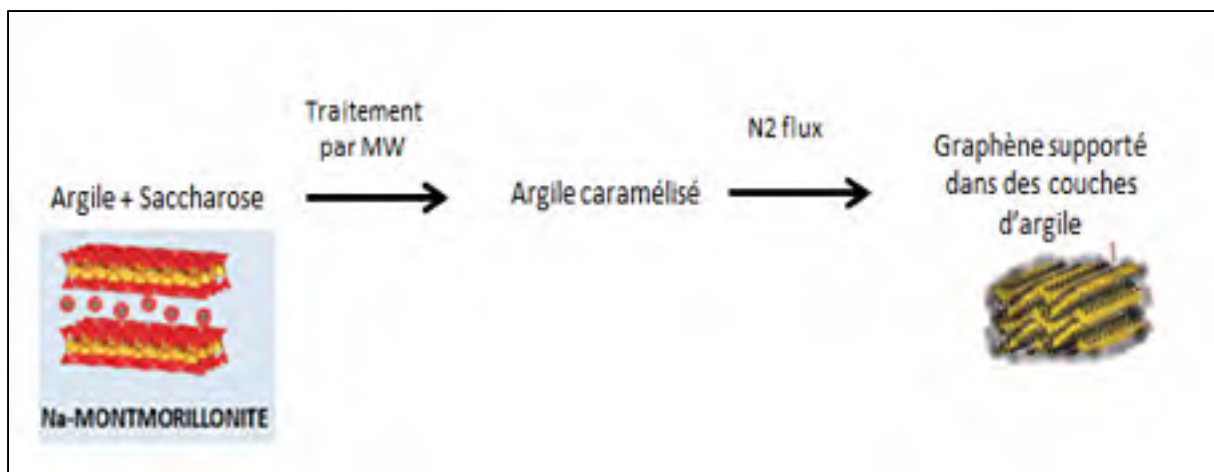


Figure 2.4 La voie de synthèse utilisée pour la préparation de graphènes supportés sur les couches d'argile, en utilisant du saccharose comme précurseurs
Adaptée de Darder et Ruiz-Hitzky (2005)

La préparation des nanocomposites était faite par deux types de chauffages, le but était d'avoir des mélanges physiques de saccharose avec les deux types d'argiles (bentonite et cloisite), le premier chauffage est fait par une irradiation sur deux types de micro-ondes domestique et biologique et le second dans un four de recuit sous atmosphère inerte sous courant de N_2 pour éviter la combustion de la matière organique.

Comme indiqué précédemment, les deux types de minéraux argileux utilisés étaient la bentonite et la cloisite contenant principalement de la montmorillonite. La fraction plus petite que $2\ \mu m$ a été séparée avec un tamis et recueillie avant d'être mélangé avec du saccharose. Les deux types d'argile ont été mis en suspension dans 500 ml d'eau. Au bout de quelques heures, la suspension a été laissée à décanter.

Pour cette partie, deux méthodes ont été utilisées, la première était de mettre un flacon dans un bocal fermé avec une petite quantité d'eau entourant le flacon, le but était de créer une atmosphère afin que l'échantillon capte l'eau et devienne humide, cependant aucune réaction n'a été observée. La deuxième méthode était plus efficace que la première et dont l'échantillon a été mis dans une chambre humide à 100 %.

Deux types de micro-ondes ont été utilisés, le premier était avec une irradiation focalisée, qui était plus efficace et qui a permis à caraméliser les échantillons dans environ 6 min avec une puissance moyenne d'environ 50 %. Cependant, un four à micro-onde de cuisine standard a été également utilisée, et ceci a pris plus de temps, soit environ 15 min avec une puissance maximale de (600 ou 720 W, le maximum de micro-ondes). Le but principal de cette étape est de caraméliser l'échantillon après l'irradiation de micro-ondes, de manière à ce que celui-ci ne soit pas brûlé.

Après l'étape de caramélisation, les échantillons ont été chauffés (figure 2.5) dans le four présenté dans la figure 2.6 sous la présence de l'azote en utilisant une rampe de température de 5 °C/min jusqu'à une température finale de 800°C qui ont été ensuite maintenus pendant une heure. La procédure est détaillée ci-après. La figure 2.6 présente le four (H41/H, Nabertherm) de recuit sous atmosphère inerte utilisé dans cette procédure.



Figure 2.5 Les nanocomposites après avoir carbonisés dans le four inerte à 750 °C



Figure 2.6 Four de recuit sous atmosphère inerte

2.3.2 Deuxième méthode

La préparation des nanocomposites était différent par rapport première méthode, puisqu'on a essayé de contrôler quelques paramètres comme la quantité d'eau et de source de carbone. Les nanocomposites ont été fabriqués selon trois pourcentages : un mélange de même quantité d'argile et précurseur (1 : 1), un mélange d'argile avec une double quantité de précurseurs (1 : 2) et un mélange d'argile avec cinq fois de quantité de précurseurs (1 : 5).

Dans la deuxième préparation des nanocomposites, deux types de précurseurs ont été utilisés : le saccharose et la gélatine.

Les nanocomposites préparés par la deuxième méthode ont été homogénéisés et mélangés avec 1,2 ml d'eau déminéralisée par gramme d'argile pour gonfler l'argile et 0,5 ml d'eau déminéralisée par gramme de saccharose pour solubiliser le saccharose dans l'eau. Ces matières premières ont été mélangées et homogénéisées par un petit mélangeur Velp (figure 2.7) pendant 20 minutes avec une vitesse de 400 tr/min, la procédure a été répétée deux fois

pour avoir des nanocomposites homogènes et on donnant la naissance à des hybrides précurseurs caramel-argile. Les mélanges ont été chauffés dans une étuve à une température de 50°C pour vaporiser l'eau.



Figure 2.7 Un malaxeur (gauche), l'échantillon de bentonite, eau et sucre (droite)

Après avoir séché l'eau de tous les échantillons pendant deux jours, ces derniers ont été mis dans le même four inerte présenté dans la figure 2.4. les échantillons ont été chauffés sous la présence de l'azote en utilisant une rampe de température de 5 C.min⁻¹ jusqu'à une température finale de 800 °C qui ont été ensuite maintenus pendant une heure.

2.3.3 Préparation des échantillons pour la caractérisation

2.3.3.1 Broyage

Une forme rocheuse comme présentée dans la figure 2.8 des échantillons a été obtenue à la suite de leur carbonisation, celle-ci rend la caractérisation des échantillons difficile, raison pour laquelle ces derniers ont été transformés en poudre.

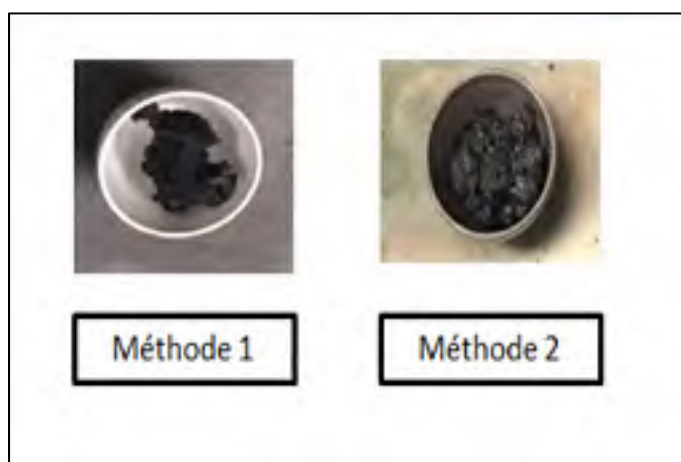


Figure 2.8 Le mélange (argile et précurseurs)
après la carbonisation

Au début, la transformation a été réalisée par un mortier manuel, mais le problème était que les échantillons avaient une taille non homogène. Bien que dans la deuxième fabrication, on ait essayé d'avoir des échantillons homogènes et des tailles plus fines, c'est pour cette raison que la transformation des nanocomposites a été faite en utilisant un broyeur de type Planétaire Mono Mill Pulverisette 6 de LAVAL LAB INC.

Le Planétaire Mono Mill Pulverisette 6 présenté à la figure 2.9 est conçu pour un broyage des échantillons fins et solides, secs ou en suspension, jusqu'à la finesse colloïdale. Il est également adapté pour le mélange et la parfaite homogénéisation d'émulsions ou de pâtes ainsi que la mécano synthèse. La finesse finale du broyeur est d'environ 1 μm . Les

échantillons ont été broyés pour une période de 5 min deux fois avec une vitesse rationnelle de 500 rpm.



Figure 2.9 Un broyeur de type planétaire mono Mill Pulverisette 6

Les spécifications techniques du broyeur sont résumées dans le tableau 2.2 suivant :

Tableau 2.1 La fiche technique du Planétaire Mono Mill Pulverisette 6

Fiche technique	Caractéristiques
Taille maximale d'alimentation	10 mm
Finesse finale	Inférieure à 1 μm .
Capacité maximale	225 ml
Dimensions	37 x 53 x 50cm

2.3.3.2 Analyse granulométrique par laser

L'analyse granulométrique par laser a été utilisée pour contrôler la taille des échantillons avant les broyer dans les deux types de fabrication. Une analyse granulométrique a été

réalisés avant et après le broyage pour bien connaître la taille des échantillons afin d'entamer la caractérisation.

La granulométrie à diffraction laser Mastersizer 3000 présentée dans la figure 2.10 fournit des distributions granulométriques précises et rapides. Elle est capable de mesurer des plages de tailles de particules allant du nanomètre au millimètre.



Figure 2.10 La granulométrie à diffraction laser Mastersizer 3000

Les paramètres exploités dans le logiciel pour contrôler la taille des particules après les broyer manuellement ou bien avec un broyeur sont résumés dans le tableau 2.3 suivant.

Tableau 2.2 La fiche technique la granulométrie à diffraction laser Mastersizer 3000

Fiche technique	Caractéristiques
Durée de la mesure des échantillons	10 s
Limite d'obscurité	5-12 %
Nom du dispersant	L'eau avec l'indice de réfraction de 1,33
Nom du matériau	L'argile de chine (china Clay)
Type des particules	Non sphérique
Nombre des mesures	Cinq fois
Types de résultats	Distribution volumique des tailles de particules

2.3.4 Réduction des échantillons

Dans cette partie, on a pris quelques milligrammes des échantillons préparés par la deuxième méthode afin de les comparer avec les échantillons non réduits, le but était de comparer morphologie et la structure des nanocomposites réduits et non réduits (Aunkor et al., 2015).

Vingt milligrammes des nanocomposites préparés par la deuxième méthode ont été exfoliés dans deux cents millilitres d'eau distillée, le mélange a été mis dans un bécher sur un agitateur magnétique avec une vitesse rationnelle 500 rpm pendant 20 minutes. Bien que le pH de la solution préparé a été ajusté jusqu'à 9 en ajoutant quelques gouttes de NaOH (5 %) pour créer un environnement alcalin. L'objectif était d'élever la stabilité colloïdale des feuilles de graphène supportées dans les couches d'argile des nanocomposites préparés par répulsion électrostatique. Après avoir ajusté le pH, 20 g de bicarbonate de soude ont été rajouté dans le mélange réactionnel et le ballon a été maintenu dans un bain d'eau bouillante à 90°C pendant 3 h (figure 2.11).

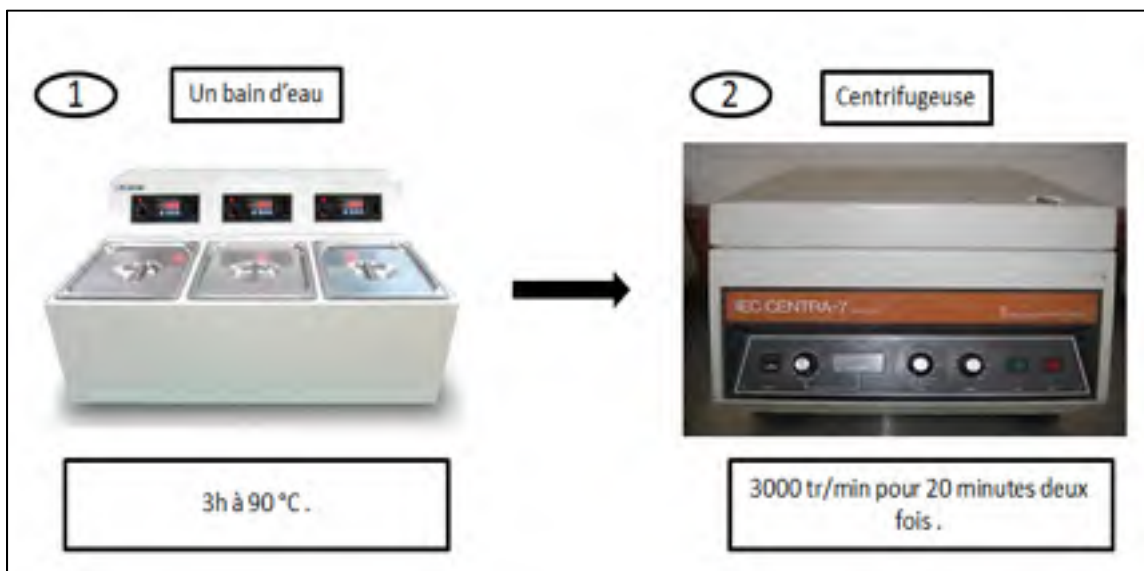


Figure 2.11 Un bain d'eau et une centrifugeuse pour faire réduits les nanocomposites

Le mélange a été centrifugé à 3000 tr/min pendant 20 minutes deux fois par une centrifugeuse présentée dans la figure 2.11, l'objectif de centrifuger le mélange était de recueillir les couches de graphènes supportés dans des couches d'argile. Finalement, le mélange a été mis dans un four sous vide (Thermoscientific) (figure 2.12) afin de le sécher à 80°C pendant 6 h.



Figure 2.12 Un four sous vide (Thermoscientific)

2.3.5 Fabrication des polymères

2.3.5.1 Extrusion des nanocomposites

Dans cette étude, le polyéthylène basse densité (low density polyethylene, LDPE) a été utilisé comme matrices thermoplastiques. Pour élaborer des nanocomposites à partir d'une matrice, la technique du mélange à l'état fondu a été utilisé dans ce mémoire avec une mini extrudeuse MiniLab2 (figure 2.13).



Figure 2.13 Mini extrudeuse MiniLab2

Dans un premier temps, le polyéthylène et les additifs ont été mélangés manuellement selon la formulation désirée pendant deux minutes selon les pourcentages LDPE/ additifs présentés dans le tableau 2.4.

Tableau 2.3 La conception expérimentale pour les conditions de mélange
LDPE / additifs

Additifs	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3
Argile : bentonite	90%LDPE +10 % additifs 1	95%LDPE +5 % additifs 1	99%LDPE +1 % additifs 1
Nanocomposite à base de la bentonite	90%LDPE +10 % additifs 2	95%LDPE +5 % additifs 2	99%LDPE +1 % additifs 2
Argile : cloisite	90%LDPE +10 % additifs 3	95%LDPE +5 % additifs 1	99%LDPE +1 % additifs 3
Nanocomposite à base de la cloisite	90%LDPE +10 % additifs 4	95%LDPE +5 % additifs 4	99%LDPE +1 % additifs 4

En deuxième temps, ce mélange a été incorporé dans l'extrudeuse, dont la vitesse est fixée à 120 tours/minutes. Le profil de la température utilisé dans cette étude se situe à 140°C, depuis la trémie jusqu'à la filière. À la sortie de l'extrudeuse, le filon de nanocomposites est découpé en pastilles par un ciseau tel que présenté sur la figure 2.14.

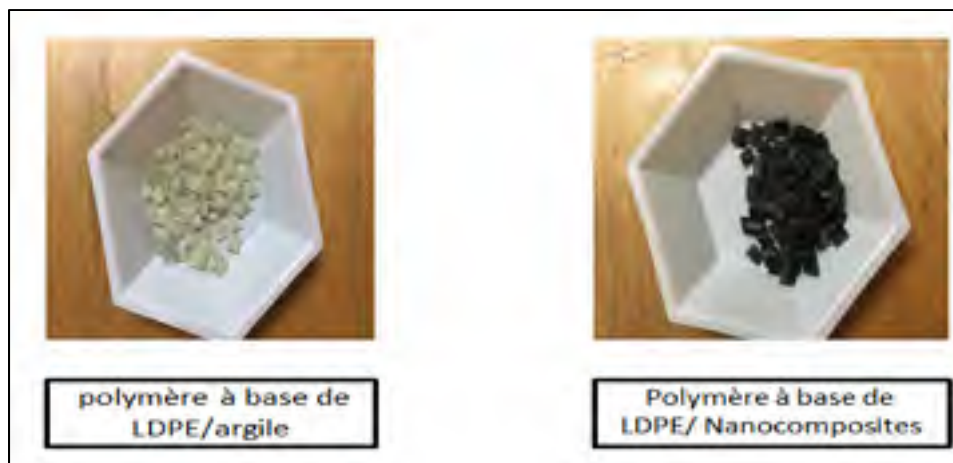


Figure 2.14 Polymère à base d'argile et les nanocomposites

Après d'extrusion, la chambre a été nettoyée avant de recommencer un autre mélange. Le nettoyage a été plus délicat dans le changement de l'additif afin d'éviter la contamination.

2.3.5.2 Mise en forme des disques

Après avoir fabriqué des polymères et les couper en petits morceaux avec un ciseau, une presse chauffante (figure 2.15) a été utilisée pour obtenir des disques en utilisant des moules de neuf centimètres de diamètre.

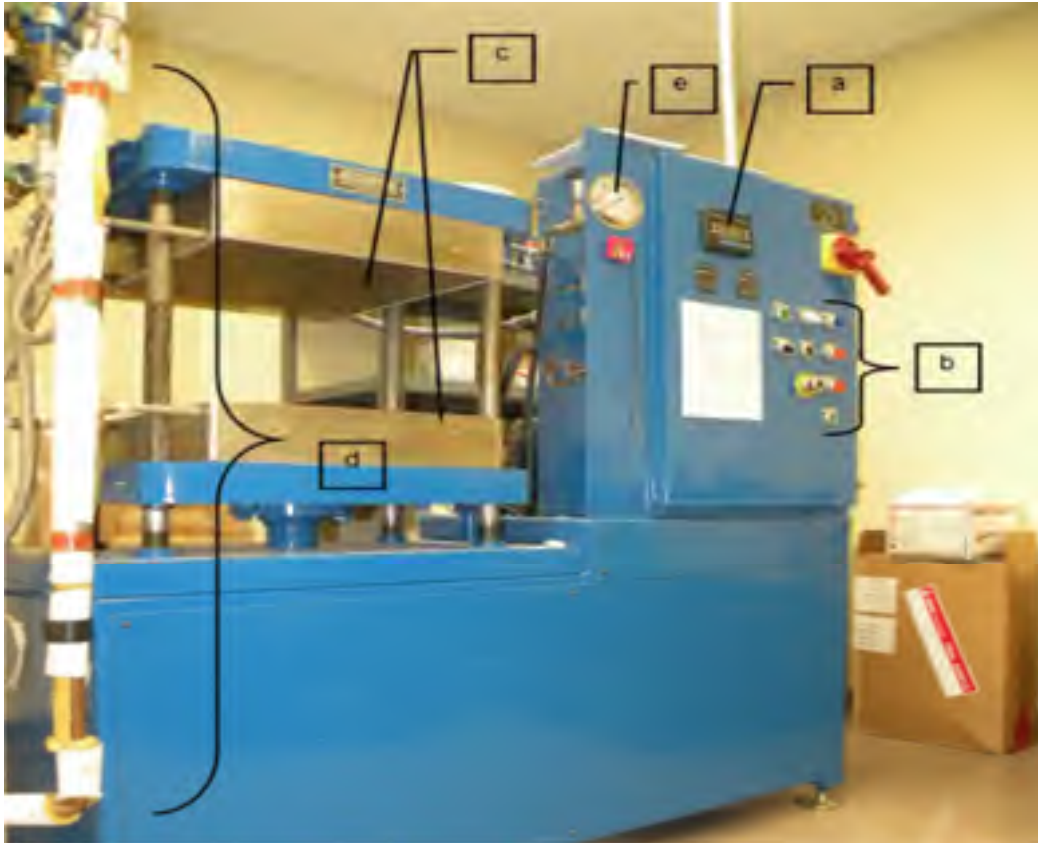


Figure 2.15 Presse chauffante hydraulique dix tonnes à contrôleur de température.
a) contrôleur de température, b) Commande de la presse, c) plaques chauffantes,
d) circuit de refroidissement et e) jauge de pression

Tirée de Zazoum (2014)

Le contrôleur de la presse chauffante hydraulique a été configuré selon les données de pression et de température générant des courbes de mise en forme telles que celle présentée au graphique 2.16.

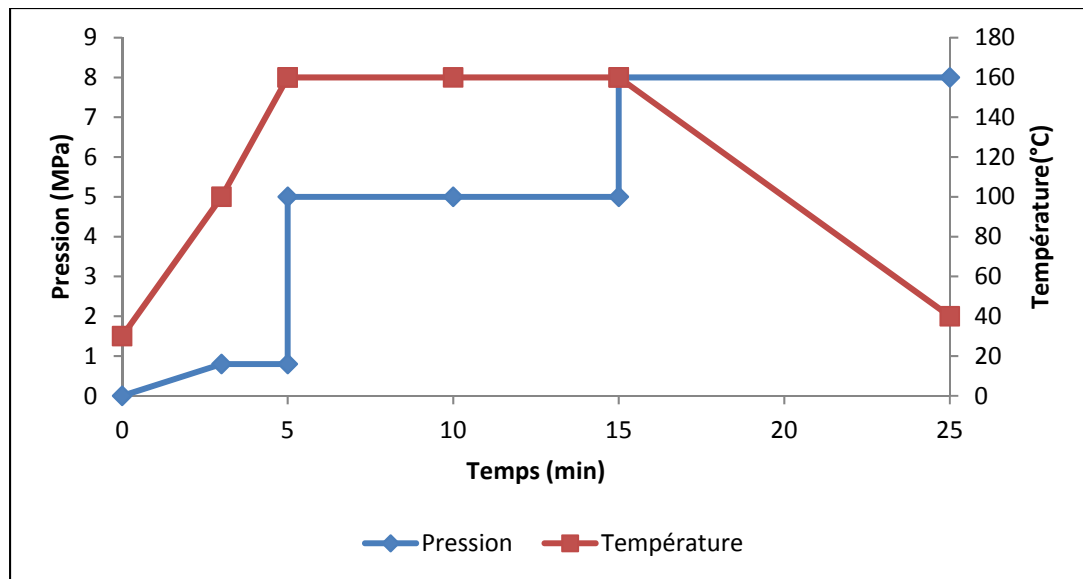


Figure 2.16 Courbe de la mise du processus de la mise en forme par compression

Le taux de remplissage du moule a été plus que le minimum. La température a été contrôlée à 150°C pour les deux plateaux de la presse hauts et bas. L'échantillon a été mis dans la presse jusqu'à ce que la température devienne 150°C après on a appliqué une pression « Kissing » pour deux minutes pour enlever les bulles. La pression des échantillons a été selon deux étapes, 10 minutes à 5 MPa ensuite la pression a été augmentée à 8 MPa pour une durée de 5 minutes.

Après ces 2 étapes, les disques ont été refroidis à environ 40 °C et ont été retirés par la suite. Le but était de presser les échantillons moins forts au début afin de les faire fondre puis les presser plus fort dans l'étape suivante

2.4 Analyse

2.4.1 Caractérisation

2.4.1.1 Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)

Les essais sont effectués sur des échantillons en poudre grâce à un spectromètre FTIR Spectrum 2 de Perkin Elmer représenté dans la figure 2.17. Les échantillons sont en poudre ce qui nous a poussé à choisir le mode de réflexion totale atténuée (ATR) pour réaliser les mesures. Le contact entre le cristal de germanium et l'échantillon permet au faisceau de se propager dans le cristal et de se refléter à l'interface du cristal/échantillon. Par la suite, une onde nommée onde évanescente sera absorbée par le spécimen et elle sera enregistrée sous forme de spectre IR.

Un enregistrement des spectres des nanocomposites de 4000 cm^{-1} à 450 cm^{-1} en utilisant un minimum de 5 balayages a été enregistré au moyen l'appareil.

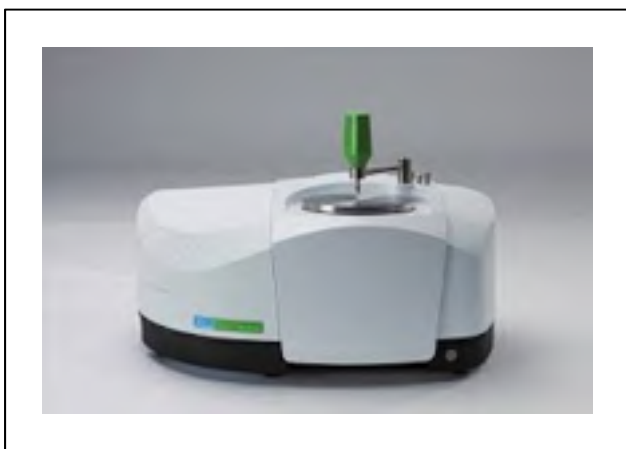


Figure 2.17 Spectromètre FTIR Spectrum 2 de Perkin Elmer

2.4.1.2 Spectroscopie Raman

Les spectres de Raman ont été obtenus en utilisant le spectromètre Raman alpha 300 R avec une excitation laser de 532 nm (figure 2.18). Après avoir caractérisé les échantillons avec la spectroscopie Raman, le logiciel Witec a été utilisé pour lisser les graphes et détecter les pics exacts.

L'alpha 300 R représente une nouvelle génération de systèmes d'imagerie Raman, en mettant l'accent sur la haute résolution ainsi que le spectre à haute vitesse et l'acquisition d'images. Sa configuration sensible permet l'imagerie non destructive des propriétés chimiques sans préparation d'échantillon spécialisé.

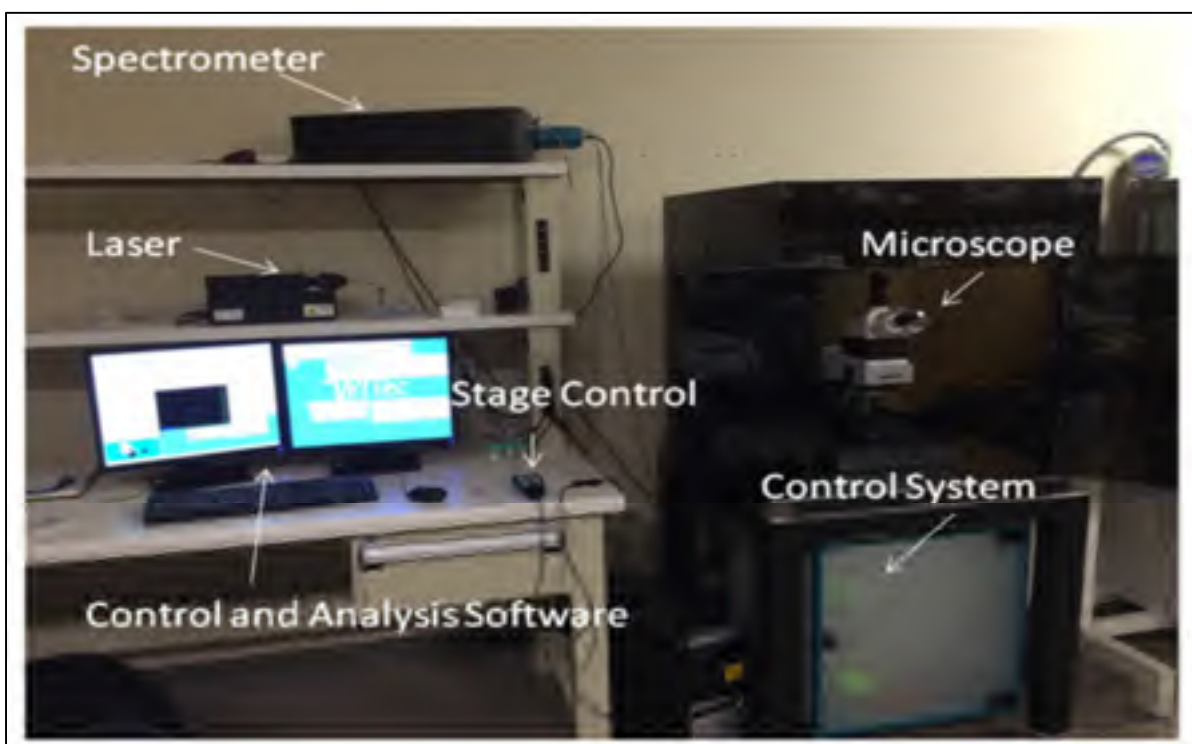


Figure 2.18 Spectromètre 300 r alpha Raman microscope de Witec avec 532 nm excitation de laser
Tirée de Trudeau (2015)

2.4.1.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi SU8230 SEM (figure 2.19) fonctionnant à une tension d'atterrissage de 10-2000 V permet l'observation des échantillons sensibles, tels que les matières organiques ou les polymères.



Figure 2.19 Microscope électronique à balayage
(MEB, en anglais scanning electron microscopy SEM)
Hitachi SU8230

2.4.1.4 Microscope électronique à transmission

Le microscope électronique à transmission (MET) implique la pénétration du faisceau d'électrons à travers des sections d'échantillon minces.

Le microscope électronique à transmission utilisée est le LVEM5. Les informations sont obtenues lorsque les électrons du faisceau sont dispersés par les atomes de l'échantillon. Les échantillons typiques pour l'analyse TEM sont des sections ultra-minces de matériaux en vrac ou des particules ou des filaments nanométriques déposés sur un film mince. accrue d'électrons qui, à son tour, conduit à un plus grand contraste dans l'image TEM.

2.4.1.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour mesurer la variation de masse des échantillons en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée. Le principe de fonctionnement est illustré dans la figure 2.20.

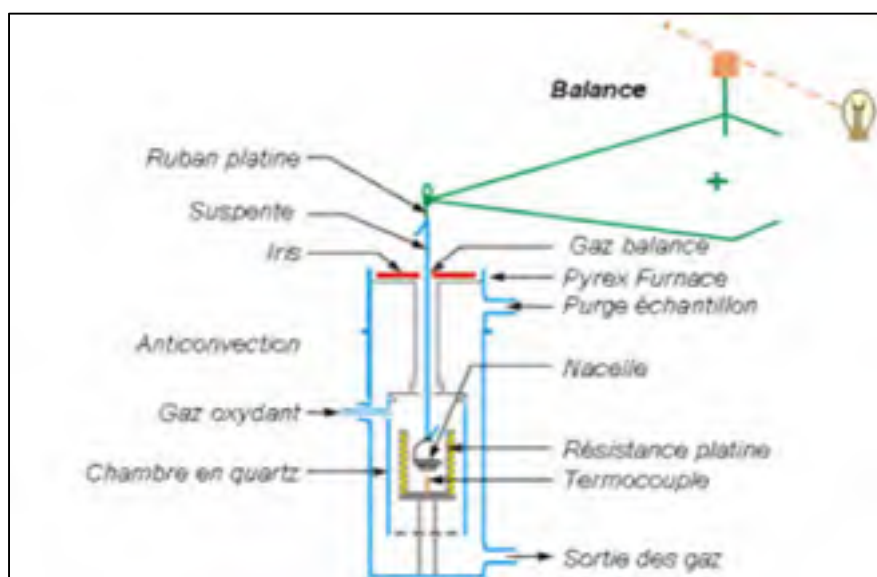


Figure 2.20 Principe de mesure thermogravimétrique
Tirée de Zazoum (2014)

Les mesures de l'analyse thermogravimétrique ont été réalisées en utilisant l'appareil Perkin Elmer SII (figure 2.21). Les échantillons avaient une masse de 25 mg, ils ont été mis dans des creusets en platine avec une température entre 50 °C et 800°C. Une comparaison a été faite sous deux atmosphères différents (l'air et l'azote). La variabilité maximale entre deux répétitions a été de 1 % sur une base de masse.

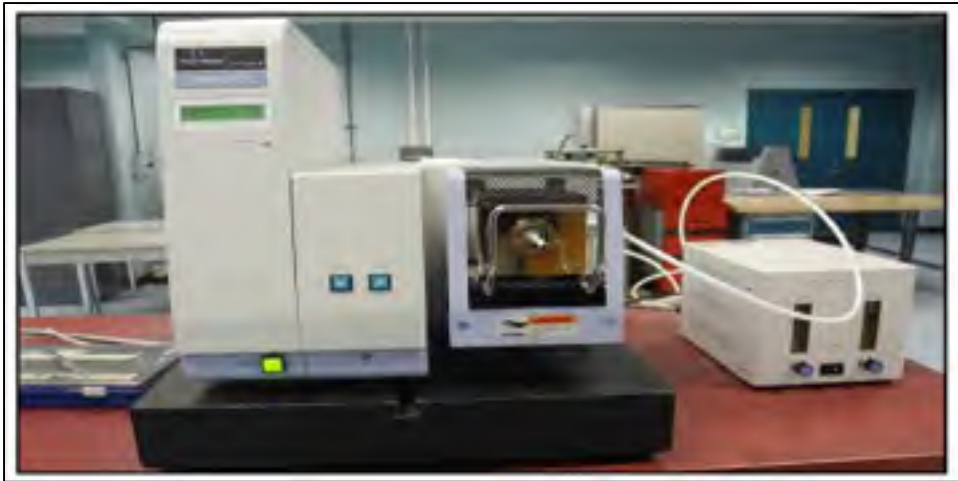


Figure 2.21 ATG Perkin Elmer SII

2.4.2 Mesures

2.4.2.1 Conductivité thermique

Les mesures de la conductivité thermique ont été déterminées à l'IREQ selon la norme ASTM E1530. Les deux modèles qui ont été utilisés : Anter Corporation Quickline-10 et Unitherm Modèle 2022 à la fois pour la mesure de la conductivité thermique selon la norme ASTM E1530 (Standard Test Method for Evaluating the Resistance to Thermal Transmission of Materials by the Guarded Heat Flow Meter Technique). Le diamètre des disques était de 5 cm avec une épaisseur 0,55 mm.

Dans cet appareil, un petit échantillon du matériau à tester est maintenu sous une charge de compression entre deux surfaces métalliques polies, commandé chacun à une température différente. La surface inférieure fait partie d'un transducteur de flux thermique calibré. La chaleur circule à travers de l'échantillon à partir de la surface supérieure vers la surface inférieure. Un gradient axial de température est établi dans la pile. Lorsque l'épaisseur est connue, la conductivité thermique peut être déterminée en mesurant la différence de température à travers l'échantillon en même temps que la sortie du transducteur de flux thermique. Dans le modèle 2022, un four de protection entoure la pile de test pour réduire

l'effet du transfert de chaleur à travers les bords de l'échantillon qui provoquerait une erreur de mesure. La figure 2.22 est tirée Technical note 50 (Anter Corporation).

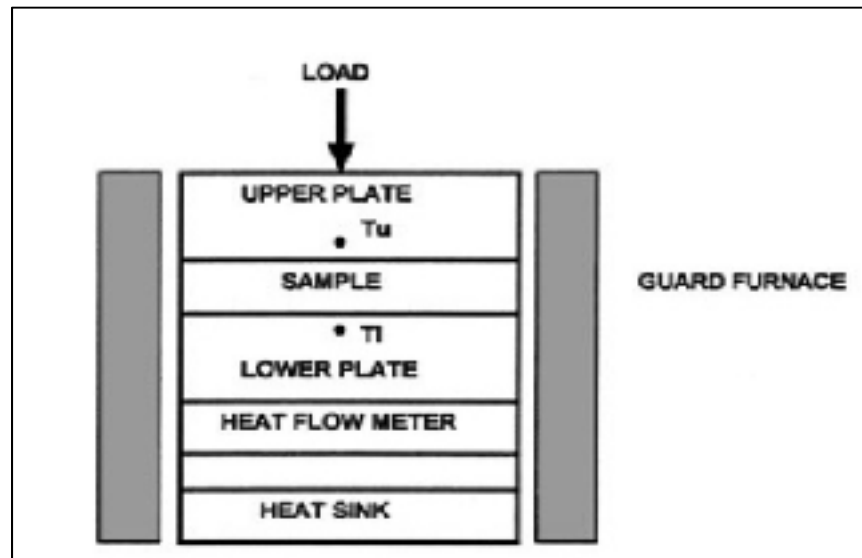


Figure 2.22 Coupe schématique de l'essai
Tirée de Technical note 50 (2012)

À l'équilibre thermique, appliqué à la pile de tests, dévie :

$$R_s = F [(T_u - T_l) / Q] - R_{int} \quad (2.1)$$

Le tableau suivant récapitule les détails de l'équation 2.1:

Tableau 2.4 Les détails de l'équation de la chaleur de Fourier
Adapté de Technical note 50 (2012)

Termes	Significations des termes de l'équation 3.1
R_s	Résistance thermique de l'échantillon
F	Flux de chaleur facteur d'étalonnage du transducteur
T_u	Température de surface de la plaque supérieure
T_l	Température de surface de la plaque inférieure
Q	Sortie du transducteur de flux thermique
R_{int}	Résistance thermique de l'interface

La conductivité thermique de l'échantillon, λ , est calculée à partir :

$$\lambda = \frac{D}{R_s} \quad (2.2)$$

Avec : d l'épaisseur de l'échantillon.

Les valeurs de F et R_{int} dans la première équation sont obtenues lors de la calibration des équipements. L'équation 2.1 montre qu'il existe une relation linéaire entre R et DT/Q. Avant de commencer les mesures, plusieurs échantillons de conductivité thermique et R_s connues sont testés. Les valeurs correspondantes pour DT/Q peuvent être obtenus et tracées sur le graphique illustré ci-dessous dans la figure 2.23. Un meilleur ajustement de la ligne droite à travers les points de données devient l'équation 2.1 et peut ensuite être utilisé pour des tests ultérieurs avec des échantillons inconnus.

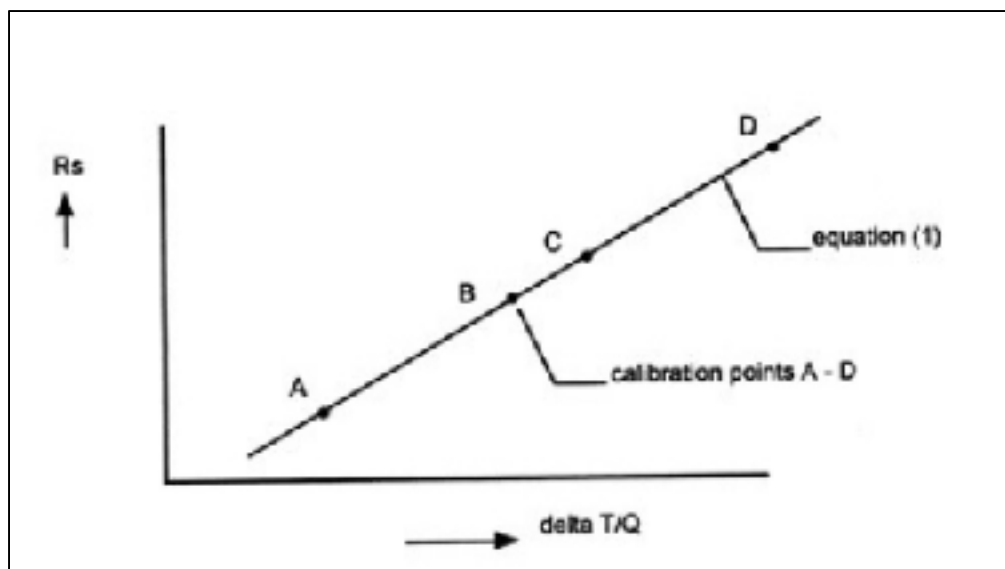


Figure 2.23 Analyse des données de mesure de flux de la chaleur surveillé
Tirée de Technical note 50 (2012)

2.4.2.2 Conductivité par pression

Les tests de compression ont été effectués dans un équipement schématisé sur la figure 2.24. Le porte-échantillon a été construit au laboratoire. Il est constituée d'une matrice d'isolement épaisse en plastique, fixé au-dessous (fig.2.24). Il contient un piston (2,8 cm de diamètre, 6,5 cm longueur) qui est autorisé à se déplacer vers le bas dans le cylindre et qui ferme la chambre de compression. Après avoir rempli la porte-échantillon avec une quantité pesée avec précision de poudre (2 g), la charge appliquée sur le piston est commandée par une machine des essais de consolidation d'argile) illustré dans la figure 2.25, variant de 10 à 400 N, ce qui a donné lieu à une plage de pression de 160 kPa à 6,5 MPa. Une telle gamme, même si apparemment large, a prouvé de bons contacts électriques dans le lit de particules sans endommager la structure de l'échantillon.

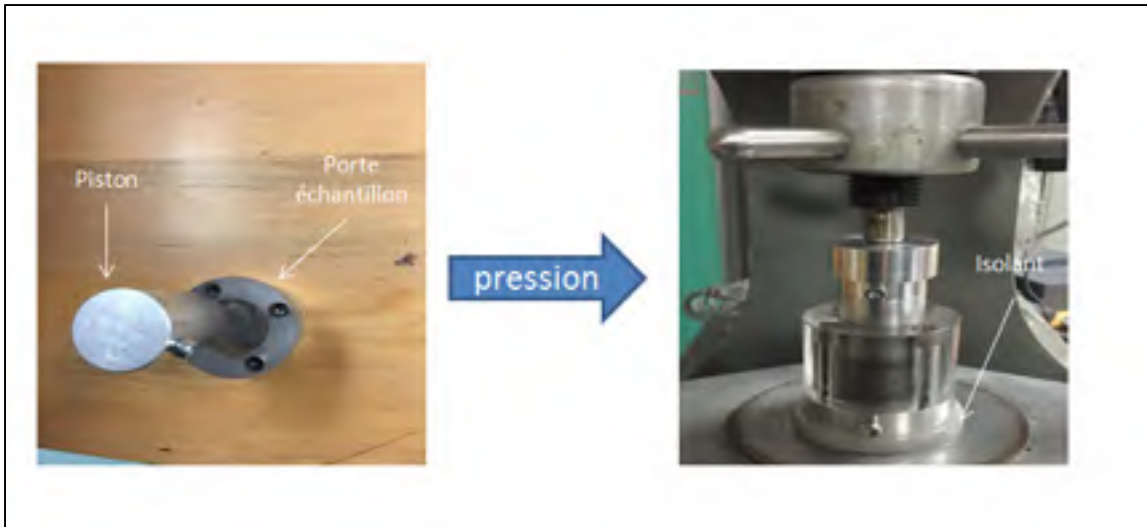


Figure 2.24 Le porte-échantillon pour la mesure de la conductivité par pression

La résistance électrique en courant continu des poudres comprimées a été mesurée par un multimètre. Pour chaque pression, cinq valeurs du courant appliqué et les tensions correspondantes ont été enregistrées et la résistance a été calculée. La conductivité a été déterminée en fonction de l'équation 2.3.

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad (2.3)$$

l représente la hauteur de la colonne de poudre, il est obtenu par le déplacement du piston et A la surface de section transversale du piston. La résistivité électrique de l'appareil lui-même (le piston en contact avec la porte-échantillon) a été vérifiée et trouvée être inférieure à $10^{-6} \Omega \text{ m}$, par conséquent, le piston fabriqué pour mesures ne compromet pas les mesures de la poudre. Cette mesure a été effectuée en variant la pression de 160 kPa à 6,5 MPa. Le but était d'atteindre une pression maximale de la machine pour comparer avec la littérature.



Figure 2.25 Appareil pour l'essai de consolidation utilisé pour mesurer la conductivité en fonction de la pression

2.4.2.3 BET (surface spécifique)

Les mesures de la surface spécifique ont été déterminées à NanoUqam avec un instrument de mesure de l'isotherme Brunauer, Emmett and Teller Instrument (BET), Quantachrome Autosorb-1. L'instrument est présenté dans la figure 2.26.

L'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET) est principalement utilisée pour déterminer la surface de l'adsorption physique d'un gaz (N_2 ou CO_2) sur une surface solide. Les molécules de gaz adsorbées ont tendance à former une couche mince qui recouvre la totalité de la surface solide. La mesure de la surface spécifique surface est terminée dans une heure. Par contre, plusieurs mesures de la taille des pores doivent être déterminé dans environ 12 heures.



Figure 2.26 Brunauer, Emmett and Teller Instrument (BET)

2.4.2.4 Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique est basée sur l'application d'une tension superposée à la tension nominale. Elle consiste à mesurer la valeur du courant et le déphasage entre la tension et le courant (Zazoum, 2014). La figure 2.27 présente le principe de mesure en spectroscopie diélectrique.

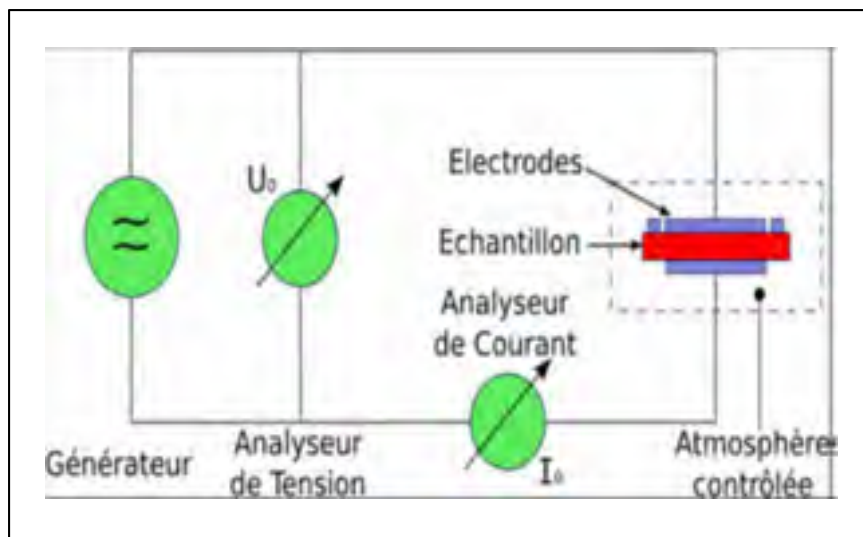


Figure 2.27 Principe de mesure diélectrique
Tirée de Zazoum (2014)

Les mesures de spectroscopie ont été réalisées avec un Novocontrol alpha-N sur un intervalle de fréquence de 10^{-2} Hz à 10^4 Hz. L'appareil est équipé d'un système de contrôle de température tandis que les mesures ont été prises en variant la température sur le même intervalle de fréquence, les températures utilisées sont 25, 75, 125, 150° C. Une tension alternative maximale de 3V est appliquée entre les bornes de l'échantillon.

2.4.2.5 Capacitance

Les mesures de la capacitance ont été faites à l'UQAM dans un laboratoire de mesures de la capacité pour les super condensateurs et les mesures de batteries de lithium, le but était d'avoir si la poudre préparée a une capacité pour renforcer des super condensateurs.

Le protocole pour les mesures de la capacitance :

Le protocole de la préparation de l'échantillon et la mesure est présentée ci-dessous selon plusieurs étapes.

Le rôle de l'additif est d'augmenter la conductivité du matériau, mais puisque le matériau est déjà conducteur, l'additif n'est donc pas ajouté.

$$\begin{cases} 90\% \text{ poudre} \\ 10\% \text{ liant PTFE polytétrafluoroéthylène} \end{cases}$$

- a) mélanger 45(mg) de poudre avec 5 (mg) du PTFE dans un mortier agate pendant 20 minutes (figure 2.28A) ;
- b) ajouter 1 ml d'Éthanol (90%) entre 3 et 5 gouttes ;
- c) laisser le mélange sécher pendant une heure ;
- d) utiliser une plaque de verre pour aplatir le film avec un Vial (ou bien autre chose) (figure 2.28B) ;
- e) continuer à aplatir pendant 20 à 30 minutes jusqu'à ce que le film soit mince.
- f) mettre le film dans un papier aluminium dans l'étuve pour une température de 60 °C pendant plus que 2 heures, il est préférable de le laisser pendant toute la nuit ;
- g) couper le film en un petit morceau 5*5 mm par exemple
- h) mesurer l'épaisseur du film ;
- i) couper un feuillet d'acier en une taille de 1*7 cm;
- j) peser le film et la plaque d'acier ;
- k) mettre le film dans la plaque d'acier et plier la plaque sur le film ;
- l) appliquer une force de 9 tonnes sur la plaque d'acier ;

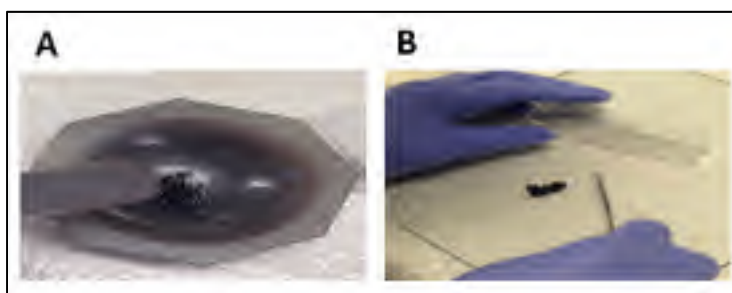


Figure 2.28 La poudre avec PTFE dans un mortier agate à gauche et le film à droite

Les mesures

Pour faire un calcul de la capacitance, on a besoin d'un montage de deux électrodes avec un liquide qui s'appelle l'électrolyte de type :

- a) électrode auxiliaire (platine) ;
- b) filet d'acier c'est-à-dire l'électrode qu'on a fabriqué.

Pour lancer les mesures de la capacité, il est préférable d'utiliser :

- a) une plaque d'acier «stainless steel gauze, 80 mesh woven from 0.127 mm dia wire, type 304 wirecloth» ;
- b) type d'électrolyte : Na_2SO_4 (1M), mais il est préférable d'utiliser l'électrolyte K_2SO_4 (0.6 M) ;
- c) électrode auxiliaire (platine) de référence Ag/AgCl.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux. Ces résultats sont ensuite analysés et comparés à des travaux similaires dans la revue de la littérature.

3.1 Présentation des échantillons

Cette partie présente une comparaison entre deux méthodes de préparation des nanocomposites. Par la première méthode avec l'utilisation du four à micro-onde, deux types d'argiles sont comparées, la bentonite et la cloisite, et leurs modifications avec du sucre et ses variantes. Par la deuxième méthode, trois types d'argile sont préparés, sans micro-onde et avec une augmentation de la quantité de source de carbone, ainsi qu'après un protocole de réduction et en substituant le saccharose par l'alginate. Une comparaison avec l'argile non modifiée a été faite pour voir la différence avec l'argile modifiée. Le tableau 3.1 illustre les noms des échantillons préparés par la première et la deuxième méthode.

Tableau 3.1 Les noms des échantillons préparés avec les deux méthodes, méthode 1 : utilisation du four à micro-onde et méthode 2 : sans micro-onde

Description des échantillons	Noms des échantillons après avoir carbonisés
Méthode 1 : l'utilisation de la micro-onde	
Bentonite modifiée par la première méthode avec une proportion de 1 : 1 argile saccharose.	M1 B1 : S1
Cloisite modifié par la première méthode avec une proportion de 1 : 1 argile saccharose.	M1 C1 : S1
Méthode 2 : sans micro-onde et avec une augmentation de la quantité de source de carbone	
Bentonite modifiée par la deuxième méthode avec une proportion de 1 : 1 argile/saccharose.	M2 B1 : S1
Bentonite modifiée par la deuxième méthode avec une proportion de 1 : 2 argile/saccharose.	M2 B1 : S2
Bentonite modifiée par la deuxième méthode avec une proportion de 1 : 5 argile/saccharose.	M2 B1 : S5
Échantillon M2 B1 S5 réduit.	M2 B1 : S5R
Bentonite modifiée par la deuxième méthode avec une proportion de 1 : 5 argile/gélatine (alginate de sodium).	M2 B1 : G5

3.2 Taille des échantillons

La taille des échantillons pour la première méthode est inférieure à 80 μm , puisqu'ils ont été passés sur un tamis de 80 μm après les avoir broyés manuellement avec un mortier. Cette méthode n'est pas vraiment efficace. Les échantillons préparés par la deuxième méthode ont été d'abord réduits en poudre à la maison avec un pilon et un mortier, ensuite ils ont été

broyés avec un broyeur de type Planétaire Mono Mill Pulverisette 6 pour contrôler leur taille sous 20 μm . Une analyse granulométrique a été faite pour les échantillons avant et après le broyage pour savoir leur taille exacte avant de les caractériser.

3.2.1 Granulométrie par laser avant le broyage

Le tableau 3.2 présente la granulométrie laser des échantillons préparés et réduit en poudre à la main avec un pilon.

Tableau 3.2 Le diamètre (D) des échantillons avant le broyage

	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Bentonite	12,4	90,2	344
Saccharose	18,5	115,6	665
M1 B1 : S1a	29,5	300	925
M1 B1 : S1b	15,5	200,6	735
M2 B1 : S1	25,5	226	817
M2 B1 : S2	12,9	107	367
M2 B1 : S5	25,1	195	557
M2 B1 : G5	21,3	232	653
M2 B1 : S5R	19,2	123	723

Les résultats de la granulométrie laser montrent que 90 % des échantillons ont dépassé un tamis de 400 μm . Les résultats de l'échantillon (M2 B1 : S5) montrent que 10 % des particules ont une taille moins que 25,1 μm , 50 % des particules ont une taille moins que 107 μm et 90 % de ces derniers ont une taille moins que 557 μm .

3.2.2 Granulométrie par laser avant le broyage

Le tableau 3.3 présente la granulométrie par laser des échantillons préparés par broyage avec un broyeur Planétaire Mono Mill Pulverisette. Tous les échantillons préparés avec la deuxième méthode ont été réduit en poudre avec ce broyeur.

Tableau 3.3 Le diamètre (D) des échantillon après le broyage

	D 10 (µm)	D 50 (µm)	D 90 (µm)
Bentonite	1,37	7,96	16
Saccharose	1,07	6,47	18,3
M2 B1 : S1	2,51	10,9	21,3
M2 B1 : S2	1,38	6,51	17,8
M2 B1 : S5	2,84	11	18,3
M2 B1 : G5	1,74	7,45	11,5
M2 B1 : S5R	1,24	6,25	10,9

Les résultats de la granulométrie par laser montrent que 90 % des échantillons ont sont sous 20 µm. les résultats de l'échantillon (M2 B1 : S5) montrent que 10 % des particules ont une taille moins que 1,38 µm, 50 % des particules ont une taille moins que 11 µm et 90 % de ces derniers ont une taille moins que 18,3 µm. L'analyse granulométrie par laser des poudres préparées lors de ce projet montre que le broyage de ces dernières a diminué leur taille jusqu'à 20 µm.

La figure 3.1 présente une comparaison entre le pourcentage des passants avant et après le broyage pour l'échantillon (M2 B1 : S5). Après avoir broyé les poudres, les résultats de l'échantillon (M2 B1 : S5) montrent que la taille des particules est presque homogène par rapport au début. Le but de broyer les échantillons est pour contrôler deux paramètres : l'homogénéité des échantillons et diminuer la variabilité lors de la caractérisation.

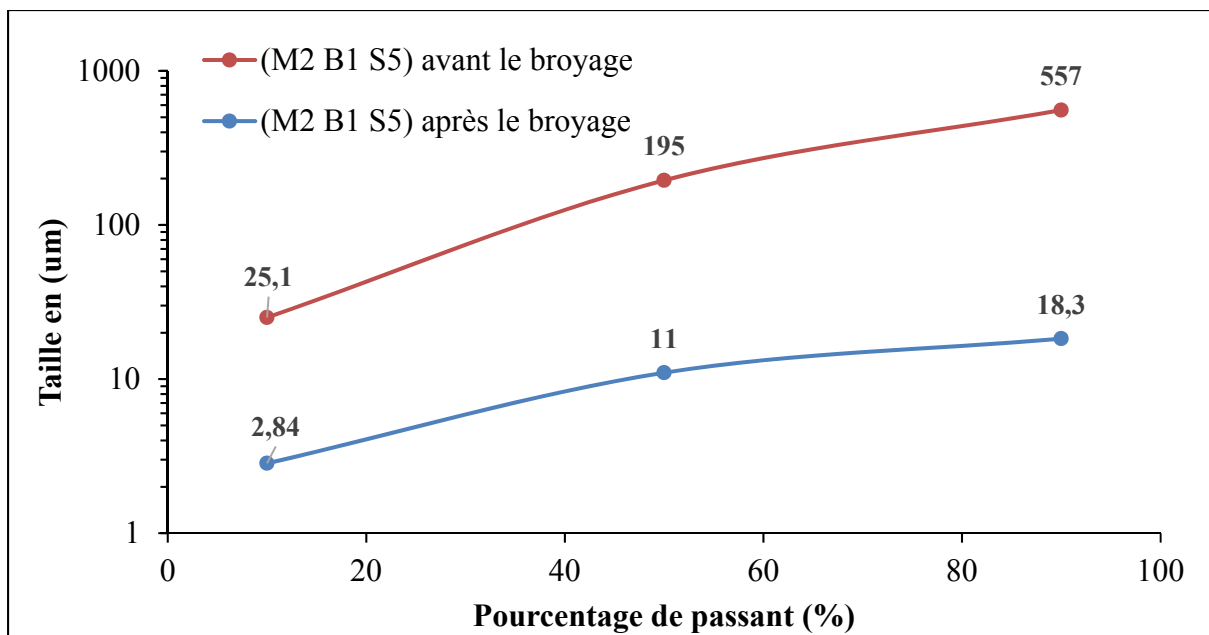


Figure 3.1 Pourcentage des passants pour l'échantillon (M2 B1 S5) avant et après le broyage

3.3 Interaction du saccharose dans les agglomérations d'argile

3.3.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

3.3.1.1 Processus de caramélisation avant la carbonisation

Le spectre IR d'un saccharose par rapport au spectre du caramel et du caramel nanocomposites d'argile (bentonite) préparé avec la micro-onde vérifie la formation de caramel. Cette comparaison est indiquée par la disparition des pics tel que mentionné ci-dessous.

La figure 3.2 montre les spectres IR de la région 600-1000 cm^{-1} de composés d'argile de départ et du nanocomposite de caramel (bentonite). Dans cette même région, les spectres d'un saccharose normal et de caramel préparé en l'absence d'argile (bentonite) démontre la disparition de certains pics. Cette dernière montre que les bandes de disaccharides de 998,5, 953, 931, 882,5, 858,5 cm^{-1} sont attribuées au pyranose et aux anneaux de furanose (Avram, 1971; Darder et Ruiz-Hitzky, 2005), un grand changement a été remarqué dans le

cadre de la caramélisation. Les spectres de caramel, la figure 3.2.2 montre que les bandes à 953, 935, 876 et 856,5 cm^{-1} remplacent les bandes de saccharose.

Le défi de cette première méthode avec la micro-onde était la première étape de caramélisation. En réalité, 11 échantillons ont été préparés dans cette partie, mais seulement les deux échantillons aux meilleures caractéristiques sont présentés. Leurs caractéristiques sont comparables aux résultats de la littérature (Darder et Ruiz-Hitzky, 2005). L'échantillon doit être juste caramélisé après la micro-onde, mais la majorité des échantillons ont été brûlés. Étant donné que les temps de réaction augmentent, une diminution de l'intensité des bandes attribuées au saccharose avec l'augmentation simultanée de l'intensité des bandes correspondant au caramel formé dans les nanocomposites ressort comme présentée dans la figure 3.2.

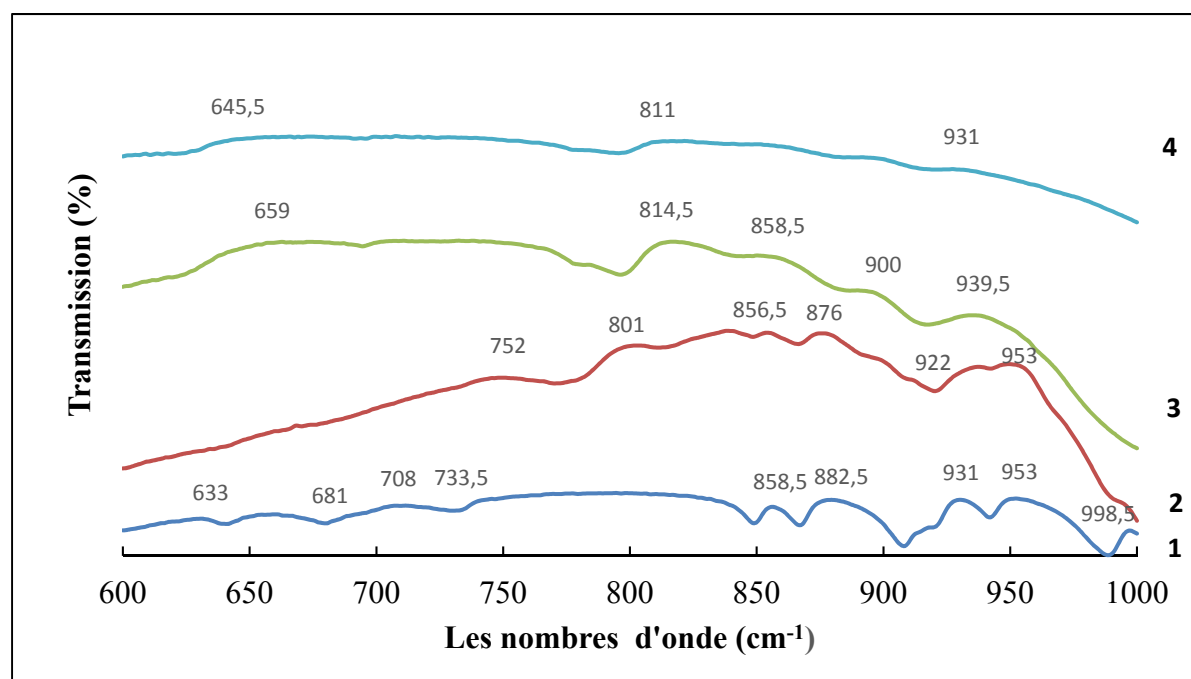


Figure 3.2 Les spectres IR de 1) saccharose 2) caramel 3) bentonite
4) bentonite-caramel sous une micro-onde

3.3.1.2 Apparition d'un pic de carbone dans l'argile modifié

La figure 3.3 présente une comparaison au niveau de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier entre deux types d'argile (bentonite et cloisite) à l'état reçu et les échantillons (M1 B1 : S1) et (M1 C1 : S1). Le but de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est de démontrer l'atténuation de certains pics après la modification de l'argile. Le pic autour 1046 cm^{-1} qui proviennent du mode d'étirement structural Si-O à 1021 cm^{-1} est moins intense dans les deux échantillons (M1 B1 : S1) et (M1 C1 : S1). La disparition de ce pic est probablement due à la formation de la matière calcinée entre les couches de l'argile minérale.

Cette analyse a été effectuée pour confirmer l'interaction du saccharose dans les couches d'argile structurée après modification. Les bandes caractéristiques de l'argile ont présenté une absorption dominante de 991 à 1021 cm^{-1} qui a été attribué à la bande Si-O dans le plan d'étirage d'argile ; l'absorption à 1636 cm^{-1} en raison de la O-H déformation de l'eau piégée ; et l'absorption à 3620 cm^{-1} attribués à l'étirement O-H de structure de groupe hydroxyle de l'argile (Sikdar, Katti et Katti, 2006). L'analyse FTIR a été répétée pour l'argile modifiée pour voir la variation des spectres FTIR. Après avoir la modification de l'argile, une nouvelle caractéristique a été observée à $2976,5\text{ cm}^{-1}$, ce nouveau pic est attribué à la bande —CH—.

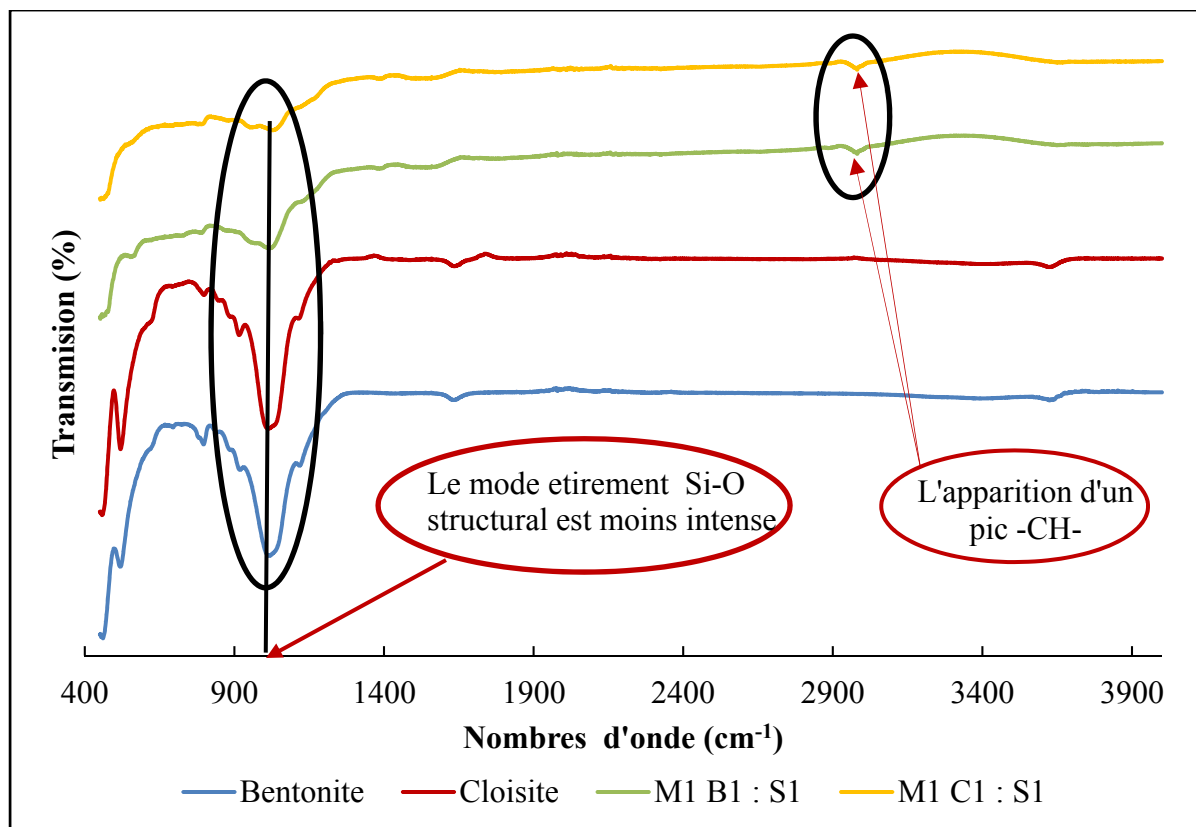


Figure 3.3 Les spectres IR pour la bentonite, la cloisite , et les deux échantillons (M1 B1 :S1) (M1 C1 : S1) après la carbonisation à 750 °C pendant 3h

3.3.1.3 Spectres IR pour l'interaction des groupes carbonés dans l'argile

La figure 3.4 présente les bandes d'absorption après la procédure de la modification de la bentonite, telle que les nouvelles caractéristiques sont observées à 1396, 1640 et 2974,5 cm^{-1} ainsi ces nouveaux pics sont attribués par bande C-O étirage, des groupes CH_2 - et des groupes CH — respectivement (Sikdar, Katti et Katti, 2006; Zaman et al., 2014). Ces spectres confirment l'interaction des groupes carbonés dans l'argile.

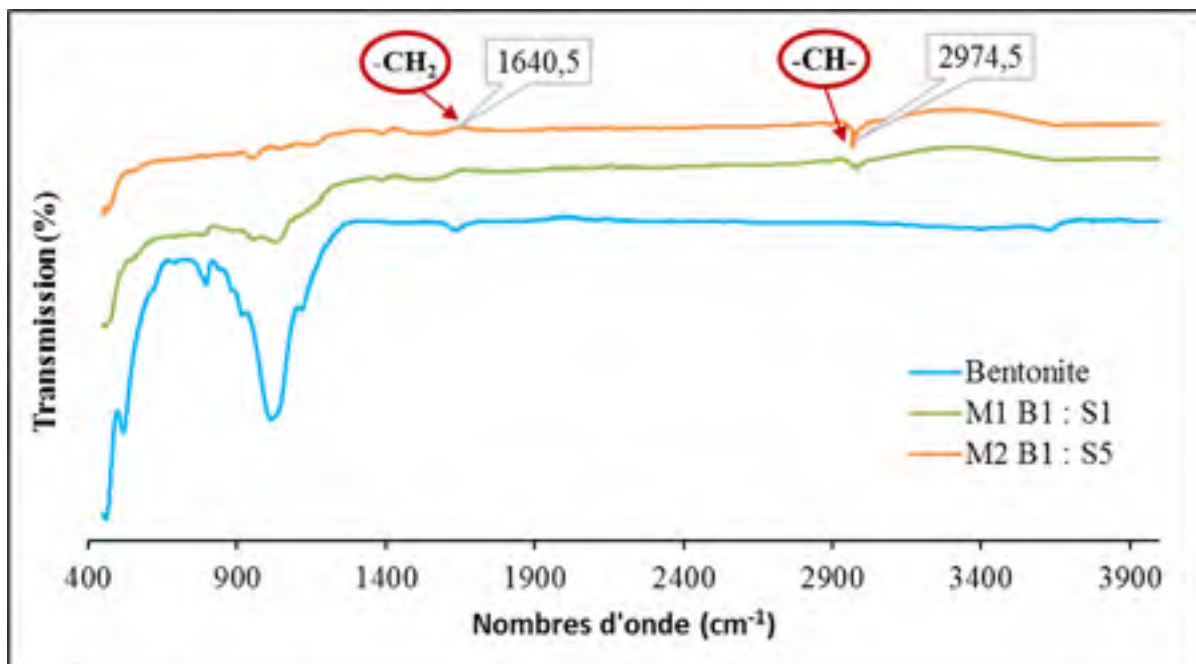


Figure 3.4 Les spectres IR pour la bentonite, M1 B1 : S1 et M2 B1 : S5

3.3.1.4 Structure de la montmorillonite lors de la calcination

La figure 3.5 présente les spectres infrarouges entre la partie 3300-3700 cm^{-1} . On remarque un pic 3622,5 cm^{-1} sur la bande de la bentonite qui proviennent de mode étirement structurelles -OH et les molécules d'eau (Chen et al., 2014; Hongping, Ray et Jianxi, 2004). Après la calcination, la résistance à la fois des deux bandes d'absorption diminue plus, ce qui indique la perte de la structure -OH et de l'eau pour l'échantillon préparé par la méthode 1 sous le micro-onde (M1 B1 : S1). D'autre part, la bande d'absorption de la structure —OH sur la bentonite calcinée est à peine plus perceptible. Ces résultats suggèrent que le saccharose intercalé peut aider à préserver la structure de la montmorillonite lors de la calcination.

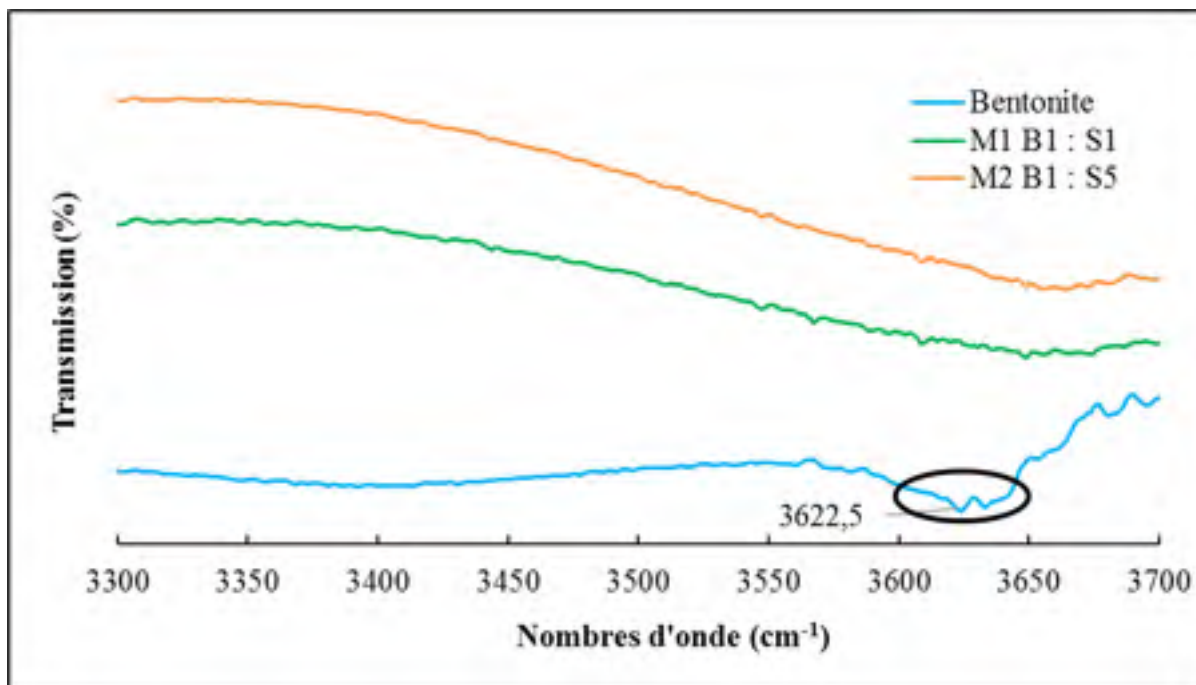


Figure 3.5 La région 3300-3700 cm^{-1} de la bentonite vierge et les deux échantillons M1 B1 :S1 et M2 B1 : S5

3.3.1.5 Influence du pourcentage de carbone sur les spectres IR

Cette partie présente une comparaison entre les spectres IR des trois échantillons préparés par la deuxième méthode, le but est de voir l'influence du pourcentage de carbones sur les spectres. La figure 3.6 présente l'influence du pourcentage du carbone sur les spectres IR. Cependant, on remarque que le pic autour 1046 cm^{-1} qui proviennent de la mode étirement structural Si-O est moins intense pour les échantillons (M2 B1 : S2) et (M2 B1 : S5), comme on a déjà cité précédemment que les deux échantillons (M2 B1 : S2) et (M2 B1 : S5) ont été préparés avec deux pourcentages de saccharose différents 1:2 et 1:5 respectivement. Ces résultats démontrent que la disparition de ce pic avec l'augmentation du pourcentage de carbone dans les échantillons est probablement due à la formation de la matière calcinée entre les couches de l'argile minérale.

En outre, le pic qui provient du mode étirement de carbone est plus pointu et la vibration augmente pour l'échantillon (M2 B1 : S5) par rapport aux échantillons (M2 B1 : S1) et

(M2 B1 : S2) ce qui signifie l'interaction des groupes carbonés dans les couches d'argiles, ces résultats confirment l'apparition des monocouches de carbones dans les agglomérations de l'argile. (Lu et al., 2005).

En outre, les facteurs qui pourraient influencer l'intensité du pic à 2980 cm^{-1} dans le mode étirement -CH- (Cheng et al., 2005):

- la présence d'une triple liaison carbone;
- la polarisation;
- la présence des hydrocarbures entre les particules.

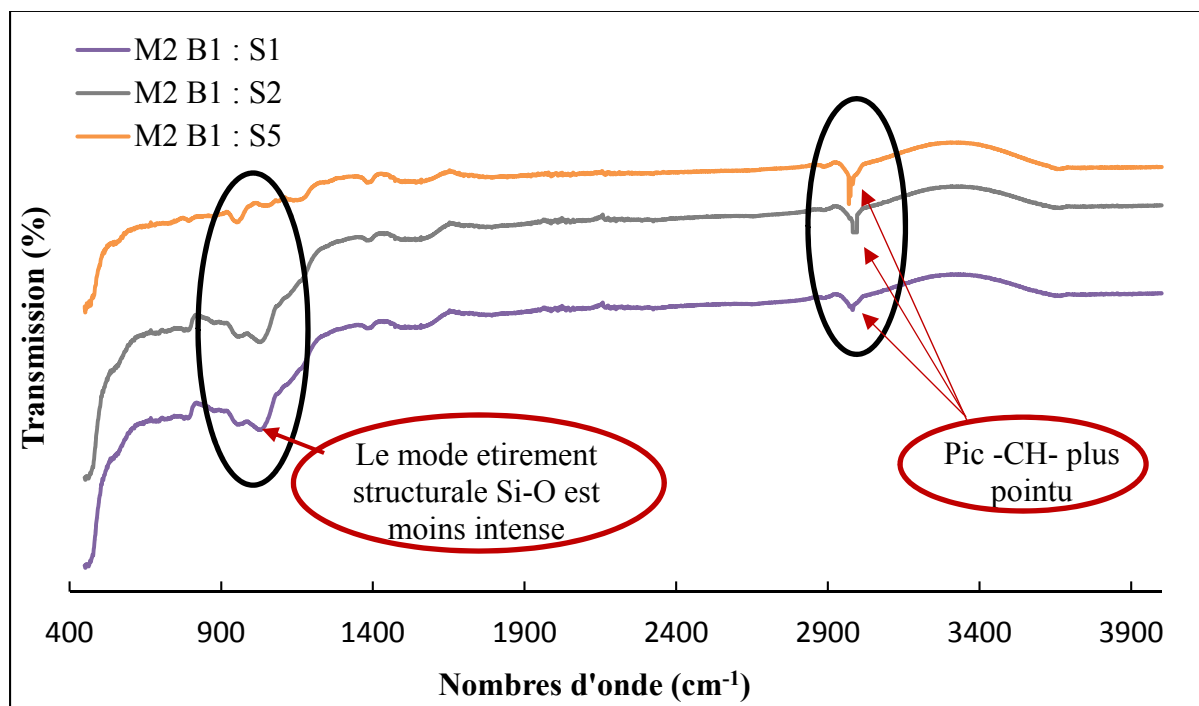


Figure 3.6 Les trois échantillons (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2) et (M2 B1 : S5) préparés à base de la bentonite avec des pourcentages de saccharose 1 :1 , 1 :2 et 1 :5 respectivement

3.3.2 Spectroscopie diélectrique

Dans le présent travail, la conductivité électrique de la poudre d'argile de sucre a été étudiée en utilisant la spectroscopie diélectrique. La conductivité a été mesurée sur la bande de 1 à

10000 Hz à 25 °C, on chauffe et mesuré tous les 25 °C à 150 °C, puis refroidi par étapes à 25°C.

La conductivité dans les diélectriques est généralement attribuable au transport des charges ioniques et la structure amorphe et cristal des échantillons (Dakin, 2006). À température ambiante, la conductivité de cloisite est la plus grande, en raison de l'eau adsorbée. Dans l'état normal de la chambre, le cloisite contenait 7,4 % absorbé de l'eau, tandis que M1 C1 : S1 contenait 1,8 %. Après le cycle de séchage, l'échantillon (M1 C1 : S1) est plus conducteur et moins sensible au séchage. Le plateau remarqué dans la figure 3.7 pour l'échantillon (M2 C1 : S1) indique que la conductivité électronique et ionique. Pour la cloisite séchée, le plateau de conductivité n'a pas encore été atteint, ce qui signifie que la conductivité est encore plus faible. Les mesures ont été aussi réalisées dans le LDPE avec les échantillons préparés la deuxième méthode, mais doivent être refaites.

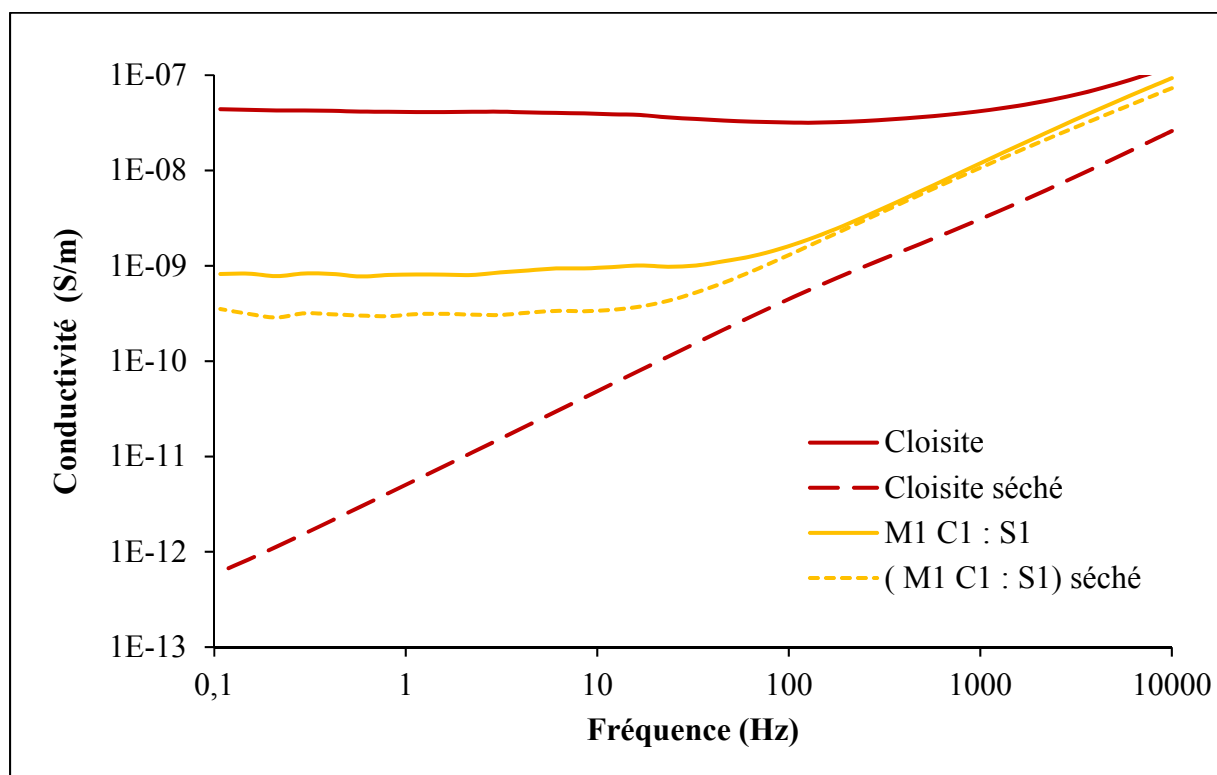


Figure 3.7 La conductivité de la cloisite et (M1 C1 : S1) à 25 °C, avant et après un cycle de séchage à 150 °C, mesurés par la spectroscopie diélectrique

3.3.3 Analyse thermique

3.3.3.1 Caramélisation

On présente dans cette partie l'analyse thermogravimétrique des nanocomposites préparés sous four inerte ainsi que le saccharose et les argiles de bases. Le but est de calculer la perte de poids et le pourcentage de carbone de chaque nanocomposite.

La figure 3.8 présente les courbes ATG et ATD correspondantes au chauffage du saccharose à partir de la température ambiante à 800 °C sous flux d'azote. Lorsque le saccharose est chauffé sous un courant d'azote à partir de la température ambiante à 800 °C, une perte de poids d'environ 80 % pour des températures supérieures à 200 °C est observée dans la courbe TG (figure 3.8). Un pic endothermique aigu à 227 °C correspondant au processus de fusion du saccharose, il est suivi par un pic endothermique à 261 °C (pic de faible intensité), qui est associé à la disparition des espèces volatiles produites au cours du processus de caramélisation. L'analyse TG indique que la pyrolyse de matières carbonées est pratiquement achevée à environ 800 °C (Darder et Ruiz-Hitzky, 2005). Aux températures plus élevées, le caramel a été progressivement carbonisé et transformé en un matériau carboné à environ 700 °C, lorsque la perte de masse totale est restée constante à environ 80 % (Gómez-Avilés et al., 2010).

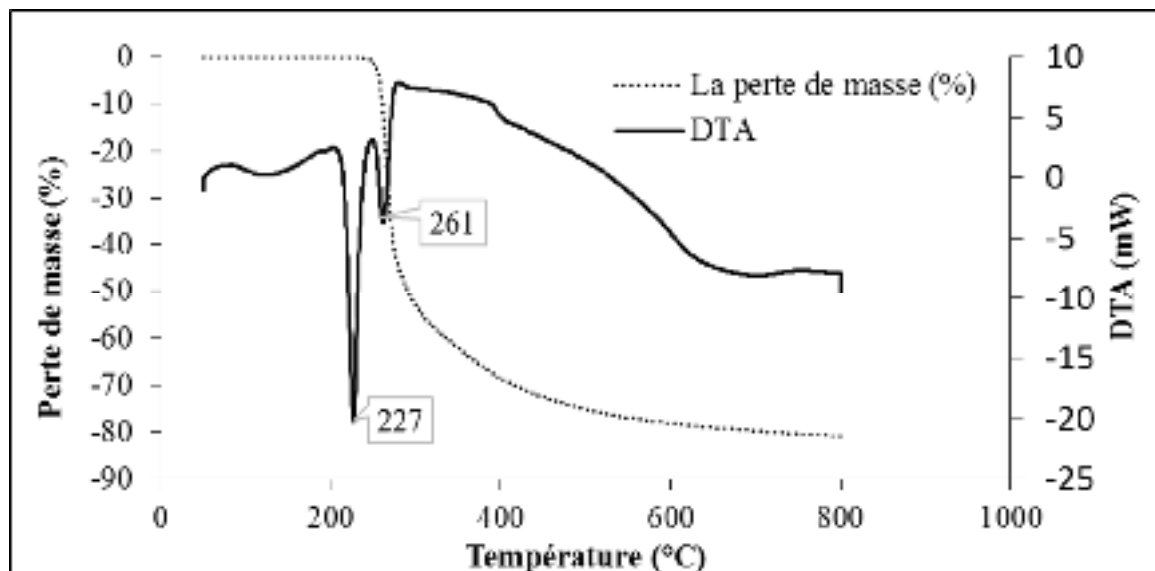


Figure 3.8 Les courbes TG et ATD correspondantes au chauffage du saccharose à partir de la température ambiante à 800 °C sous flux d'azote

3.3.3.2 Pourcentage de carbone

La bentonite a été mise sous un chauffage de la température ambiante jusqu'à 800 °C sous l'air et l'azote, le but de l'expérience sous les deux flux est de savoir s'il y a des oxydations. L'analyse thermogravimétrique de la bentonite présentée dans la figure 3.9 a montré une première perte de poids à 80 °C dans TG, elle est reflétée par un pic endothermique dans les courbes DTA, correspond à l'évaporation de l'eau liée à la montmorillonite.

La figure 3.9 présente les courbes ATG et ATD correspondant au chauffage de la bentonite à partir de la température ambiante à 800 °C sous un flux d'air et l'azote. Une raison de comparer le chauffage sous l'air et l'azote est d'étudier la réaction d'oxydation à haute température et l'influence de l'oxygène sur la décomposition chimique de la bentonite (Slopiecka, Bartocci et Fantozzi, 2012). Dans l'air, certains matériaux subissent à une combustion partielle formant une carbonisation qui peut affecter les résultats. Cependant, d'après la figure 3.9, on remarque que les pics sont presque les mêmes, il y a un décalage au niveau des pics par exemple : le pic à 74 °C sous l'air est devenu à 112 °C sous l'azote. Cette

différence est due à la présence de l'oxygène lors de chauffage sous un flux d'air (Slopiecka, Bartocci et Fantozzi, 2012).

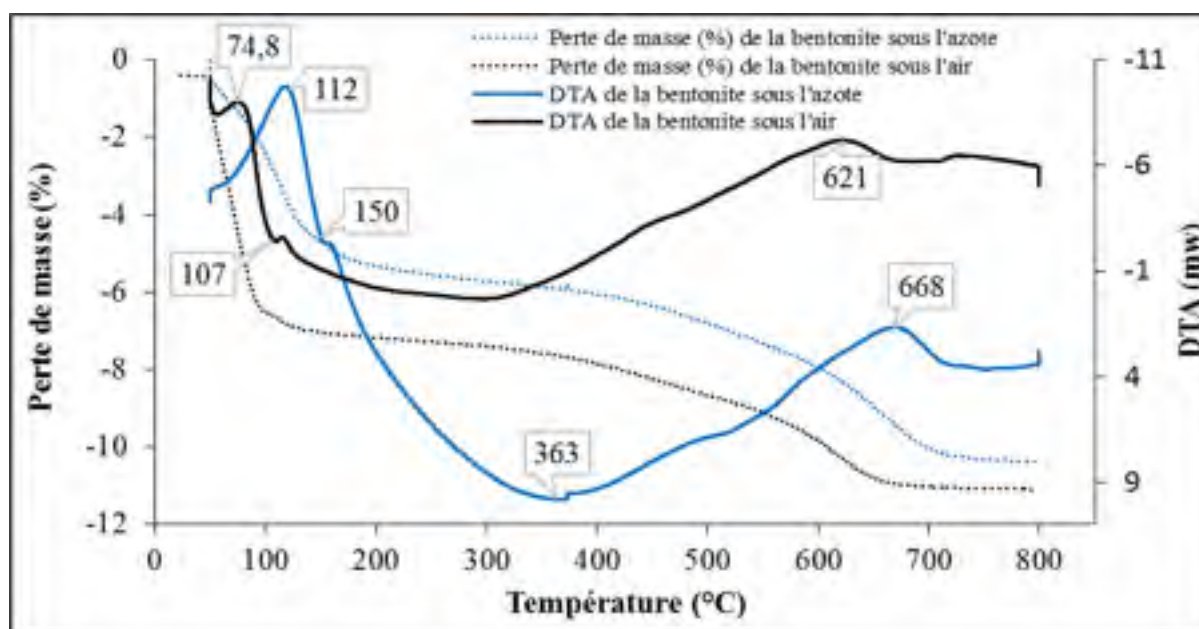


Figure 3.9 Les courbes TG et ATD correspondant au chauffage de la bentonite à partir de la température ambiante à 800 °C sous un flux d'air et l'azote

Les figures 3.10, 3.11 et 3.12 présentent les courbes TG et ATD correspondant au chauffage des échantillons à partir de la température ambiante à 800 °C sous flux d'air pour les échantillons (M1 B1 : S1) et M1 C1 : S1, ainsi que sous flux d'azote pour les échantillons M2 B1 : S1, M2 B1 : S2 et M2 B1 : S5.

La température pour la carbonisation des nanocomposites caramel MMT a été réglée dans les essais à 800 °C pour atteindre un degré plus élevé de graphitisation de la matière carbonée (Gómez-Avilés et al., 2010). Selon les courbes DTA, la formation des nanocomposites carbonisés semblait être achevée à environ 700 °C (Gómez-Avilés et al., 2010), cette formation qui apparait avec des pics endothermiques à environ 477, 470, 512, 479 et 512 °C pour les échantillons (M1 B1 : S1), (M1 C1 : S1), (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2) et (M2 B1 : S5) respectivement (Gómez-Avilés et al., 2010).

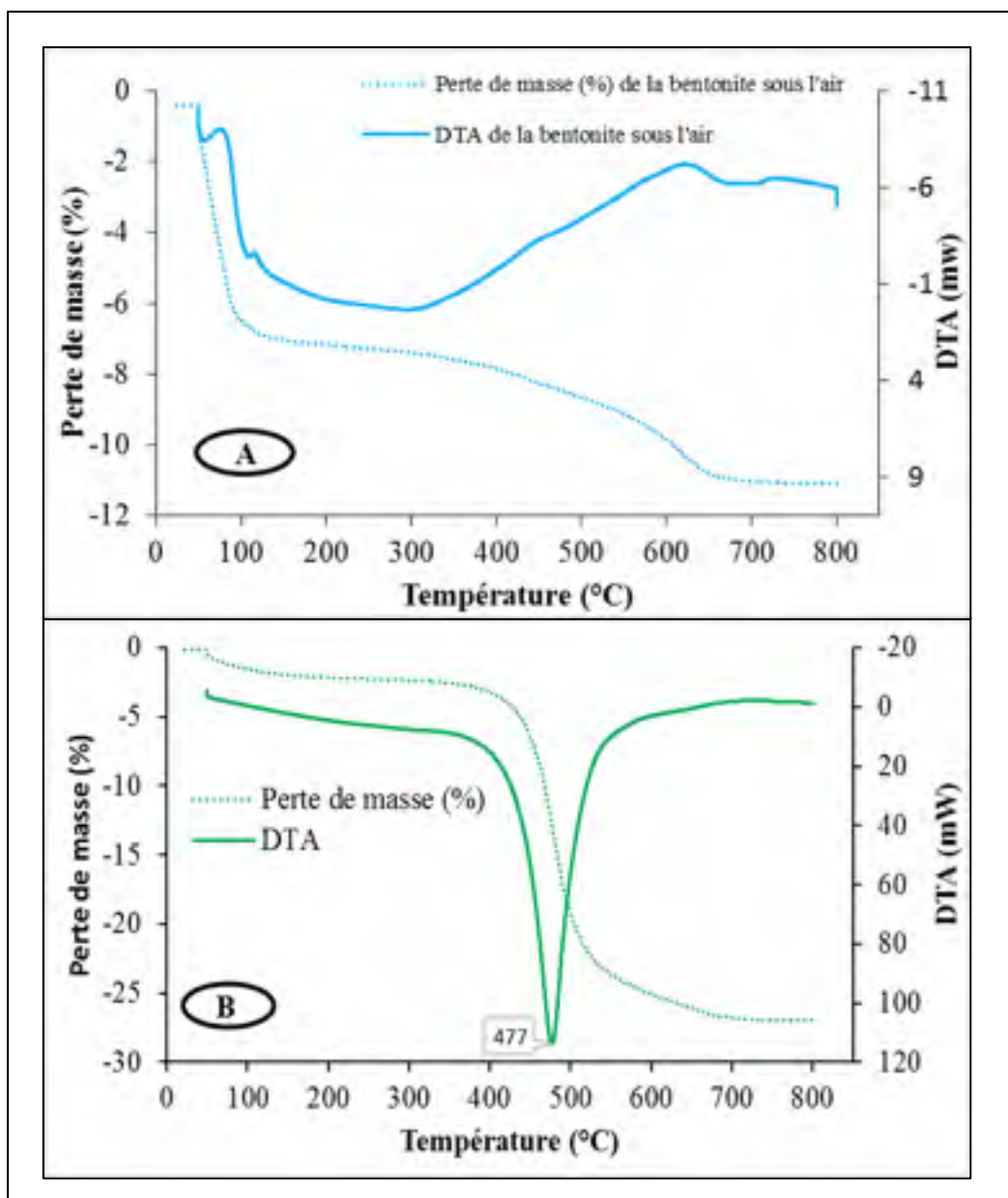


Figure 3.10 Les courbes TG et ATD correspondant au chauffage des échantillons à partir de la température ambiante à 800 °C sous flux d'air A) bentonite et B) M1 B1 : S1

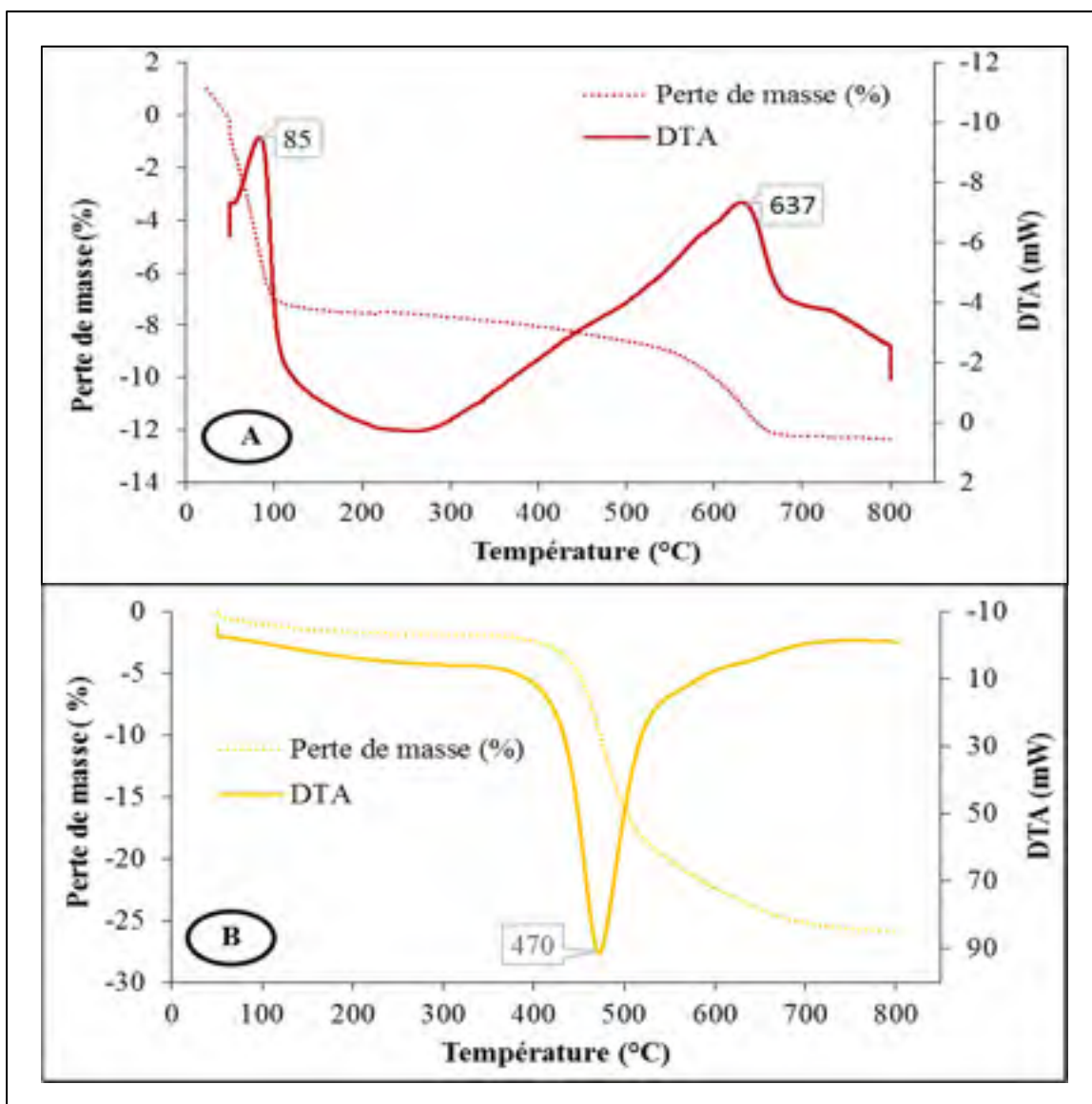


Figure 3.11 Les courbes TG et ATD correspondant au chauffage des échantillons à partir de la température ambiante à 800 °C sous flux d'air
A) cloisite et B) M1 C1 : S1

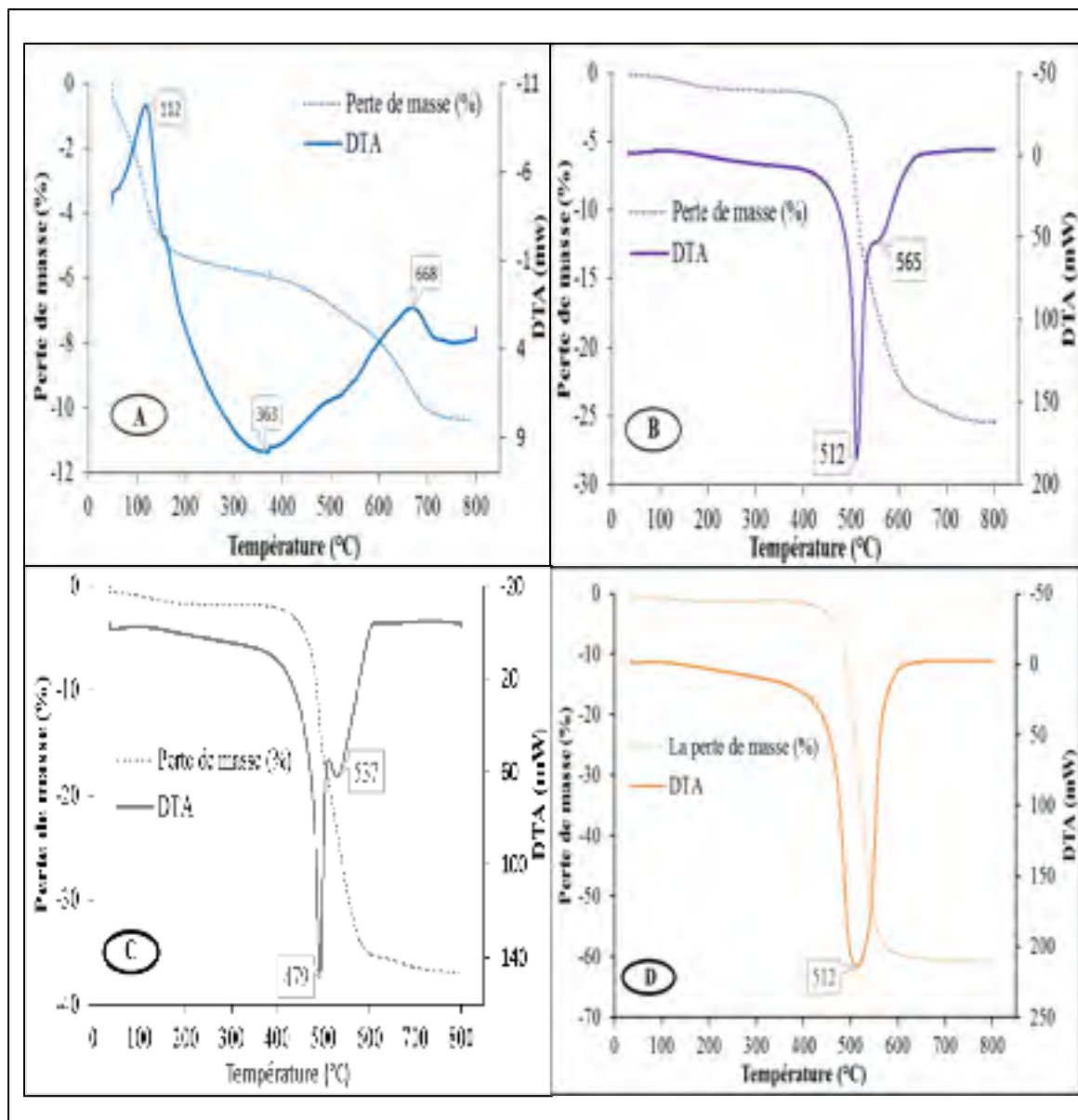


Figure 3.12 Les courbes TG et ATD correspondant au chauffage des échantillons à partir de la température ambiante à 800 °C sous flux d'azote A) bentonite, B) (M2 B1 : S1), C) (M2 B1 : S2) et D) (M2 B1 : S5)

Les pertes de masse des nanocomposites ont été divisées selon trois étapes. Le tableau 3.4 récapitule les pertes de poids de chaque nanocomposite, la bentonite 1 qui a été chauffée sous l'air et la bentonite 2 a été chauffée sous l'azote.

Tableau 3.4 La perte de masse de trois gammes de température

	Perte de masse (%)			Perte de masse totale (%)
	50-150 °C	150 -400 °C	400 -700 °C	
Bentonite 1 (TGA sous l'air)	7,04	0,81	3,17	11,02
Bentonite 2 (TGA sous l'azote)	5,22	1,37	3,99	10,58
Bentonite caramélisée	5,01	3,05	15,59	23,65
M1 B1 : S1 (TGA sous l'air)	1,96	1,23	23,58	26,77
M2 B1 : S1 (TGA sous l'azote)	0,51	0,73	23,31	24,55
M2 B1 : S2 (TGA sous l'azote)	0,79	0,63	34,38	35,80
M2 B1 : S5 (TGA sous l'azote)	0,62	0,30	59,11	60,03

La perte de poids avant de 150 °C est due à l'évaporation de molécule d'eau. La seconde région faible de la perte en poids compris entre 150 et 400 °C, il a été attribué à la libération de l'eau et la libération des groupes fonctionnels de l'oxygène (Gong et al., 2014). Une perte de poids remarquable obtenue entre 400 et 700 °C, qui a été attribuée à l'oxydation du squelette carboné (graphène) (Gong et al., 2014; Hu et al., 2011; Li et al., 2010). La déshydroxylation de l'argile s'est produite entre 700 et 800 °C (Ouellet-Plamondon, Stasiak et Al-Tabbaa, 2014).

Cette perte de poids a été utilisée pour calculer le pourcentage de carbone dans les échantillons comme présenté dans le tableau 3.4. L'échantillon (M2 B1 : S5) présente une perte de poids de 59,11% entre 400 et 700 °C qui est remarquable par rapport aux autres échantillons. Le pourcentage de carbone a été calculé selon les deux équations 3.1 et 3.2 en utilisant les données du tableau 3.5.

Équation 3.1 :

$$\text{Masse de carbone} = [(\text{perte de poids des échantillons carbonisés}) - (\text{perte de poids de l'argile})] (700-400) ^\circ\text{C} \quad (3.1)$$

Équation 3.2 :

$$\text{Masse de carbone} = [(\text{perte de poids des échantillons carbonisés}) - (\text{perte de poids de l'argile})] (700-100) ^\circ\text{C} \quad (3.2)$$

Tableau 3.5 Le pourcentage de carbone selon les deux équations 3.1 et 3.2

	Perte de masse (%)		Pourcentage de carbone (%)	
	(100-700)°C	(400-700)°C	(100-700) °C	(400-700) °C
Bentonite 1 (TGA sous l'air)	4,56	3,17		
Bentonite 2 (TGA sous l'azote)	7,95	3,99		
Bentonite caramélisée	21,15	15,59		
M1 B1 : S1 (TGA sous l'air)	25,40	23,58	20,83	20,41
M2 B1 : S1 (TGA sous l'azote)	24,97	23,31	17,03	19,32
M2 B1 : S2 (TGA sous l'azote)	35,84	34,38	27,90	30,38
M2 B1 : S5 (TGA sous l'azote)	59,96	59,11	52,01	55,12

3.3.4 Effet de l'interaction des précurseurs sur la surface spécifique

Les surfaces spécifiques des deux argiles traitées thermiquement sont 21,13 et 8,7 m²/g respectivement, elle présente une forte baisse par rapport aux argiles non traitées vierges (75,88 et 42,15 m²/g) tel qu'il est présenté dans le tableau 3.6. Le graphène dans les pores d'argile change radicalement les caractéristiques de la texture. Dans le cas des nanocomposites préparés par la première méthode, la surface spécifique diminue de façon significative. Cette diminution est attribuée au remplissage des pores par le graphène généré. En raison de la diminution de la surface spécifique, les micropores ont été bloqué avec la méthode 1. Donc, en dehors du graphène intercalé entre les couches de MMT, un matériau

carboné supplémentaire remplit l'espace disponible dans les pores d'argile (Luckham et Rossi, 1999; Pinnavaia et al., 1984; Ruiz-García et al., 2013).

À l'inverse, les nanocomposites préparés par la deuxième méthode, on remarque une augmentation dans la surface spécifique de pour le nanocomposite (M2 B1 : S5) (tableau 3.6). Dans ce cas, le graphène généré par le traitement thermique est situé à la surface externe des fibres de MMT. La saturation observée pour (M2 B1 : S5) indique l'absence de macropores, on pourrait expliquer cette augmentation par le taux d'occupation complète de ce type de volume poreux généré par le graphène (Luckham et Rossi, 1999).

En raison de la surface spécifique beaucoup plus élevée des nanoparticules, comme l'a confirmé par la mesure de la surface spécifique par la méthode BET, le nombre de contacts est beaucoup plus élevé par rapport aux microparticules pour la même quantité de matière dans le même volume comme on va la démontrer dans la partie de la conductivité par pression.

Tableau 3.6 Les valeurs de la surface spécifique pour la bentonite, cloisite, (M1 B1 : S1), (M1 C1 : S1), (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2) et (M2 B1 : S5)

Les échantillons	Surface spécifique (m ² /g)
Bentonite	75,88
Cloisite	42,15
M1 B1 : S1	21,13
M1 C1 : S1	8,70
M1 B2 : S1	37,84
M1 B2 : S2	87,81
M1 B2 : S5	139,76

3.4 Présence du graphène dans les agglomérations de l'argile

3.4.1 Analyse par la spectroscopie Raman

Cette partie a été faite pour comparer les spectres Raman entre l'argile de base et l'argile traitée (figure 3.13 et 3.14). Les résultats ont été comparés avec la littérature pour bien comprendre les pics qui s'apparaissent dans l'argile traitée. Selon la littérature, les spectres Raman observés dans (M2 B1 : S5) révèlent à deux signaux de graphène, un pic 1338 nommée pic D et une deuxième à 1590 cm^{-1} nommée pic G. Le pic G est dû à la liaison d'étirement de toutes les paires de sp^2 dans les anneaux et les chaînes. En revanche, le pic D est dû aux modes de vibration d'atomes sp^2 dans les anneaux ainsi à des défauts locaux et des troubles dans la structure de graphène (Ferrari et al., 2006; Ferrari, 2007; Ruiz-García et al., 2014b).

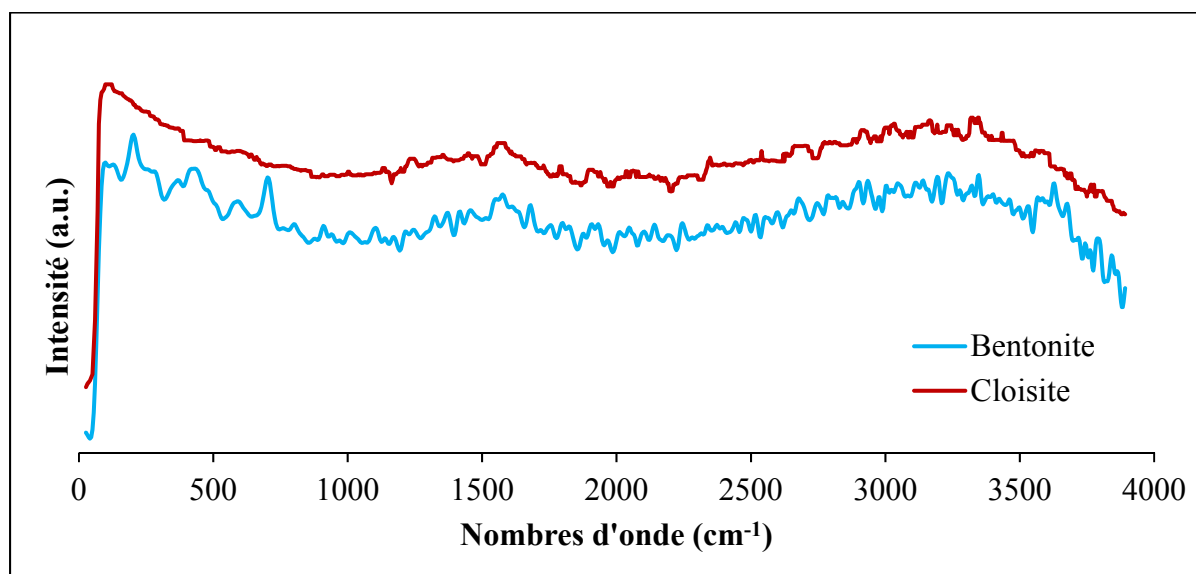


Figure 3.13 Les spectres Raman pour la bentonite et la cloisite non traitée

Comme déjà expliqué dans la partie (1.4.6.2) de la revue de littérature, le pic 2D dans le graphite est constitué de deux composants $2D_1$ et $2D_2$ (figure 1.10), d'une hauteur d'environ $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$ du pic G (Ferrari, 2007). Par contre, le pic 2D dans le graphène est environ quatre fois plus intense que le pic G (Ferrari, 2007).

En plus, pour bien comprendre le pic 2D dans l'échantillon M2 B1 : S5, on doit revenir à des pics de graphène et graphite pour faire une comparaison. Selon Ferrari (2007), une augmentation supplémentaire du nombre de couches conduit à une diminution significative de l'intensité relative des pics 2D de fréquences inférieures. Pour plus de cinq couches, le spectre Raman devient à peine distingué de celui du graphite (Ferrari, 2007). Ainsi la spectroscopie du Raman peut clairement identifier une seule couche, de bicouche, de quelques (moins de cinq) couches (Ferrari et al., 2006).

Pour cette raison la figure 3.14 présente la spectroscopie Raman pour (M2 B1 : S5). Le pic D est identifié à 1338 cm^{-1} , le pic G est à 1591 cm^{-1} et le pic 2D à 2815 cm^{-1} , dans notre cas, les spectres Raman (figure 3.14) montrent des signaux attendus qui offrent des informations utiles sur les défauts (bande D), ainsi que l'ordre d'empilement (bande 2D) d'un matériau comme le graphène (Ni et al., 2008). La spectroscopie Raman a été faite pour tous les échantillons, les résultats des trois pics ont été semblables, la différence était au ratio des intensités des pics.

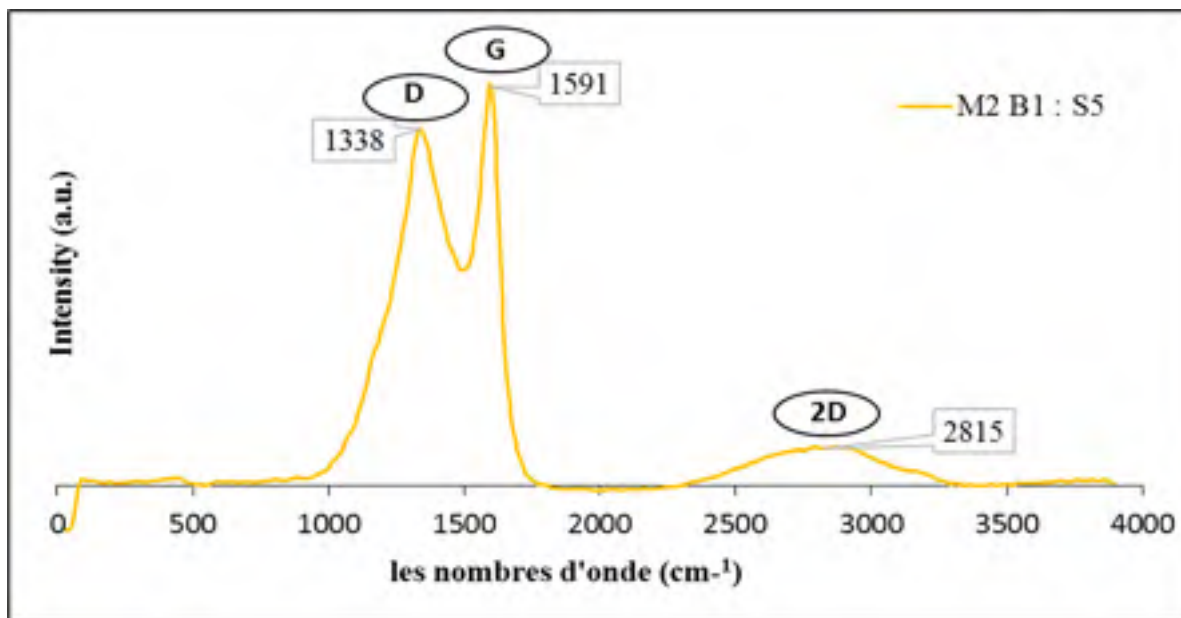


Figure 3.14 Les spectres Raman pour le nanocomposite
1: 5 bentonite / saccharose (M2 B1 : S5)

Après avoir comparé les pics de l'échantillon avec la littérature on a constaté que les pics ont dus à des multicouches de matériau de graphène assemblé au support fibreux de la MMT, qui est la raison pour laquelle la bande 2D est plus large et le rapport I_G/I_{2D} est plus de huit pour les échantillons tels qu'il est présenté dans le tableau 3.7.

Le tableau 3.7 présente le ratio des pic observés sur les spectres de Raman, les résultats montrent que tous les échantillons contiennent des multicouches de carbone (graphène) assemblé aux supports fibreux de l'argile. Le rapport I_G/I_{2D} prouve que les nanocomposites contiennent des couches de graphènes selon la littérature (Ferrari et al., 2006; Ferrari, 2007). La spectroscopie Raman est un outil très important et utile pour caractériser la structure et la qualité du graphène, en particulier pour déterminer les défauts, ordonné et structures désordonnées, et des couches (Ni et al., 2008). Dans notre cas, on va utiliser le rapport des intensités pour mettre la différence entre les deux méthodes. La faible intensité (I_G / I_D) tel qu'il est présenté dans le tableau 3.7 pour les échantillons préparés par les deux méthodes indique la présence de feuilles de graphène désordonnés et disposés de façon aléatoire dans les pores de la MMT (Gong et al., 2014).

Le rapport I_G/I_{2D} indique qu'il existe une corrélation entre les nombres de couches de graphène. Le matériau contient plus qu'une couche de graphène, lorsque la valeur du rapport I_G/I_{2D} est supérieure à 1 (Ferrari et al., 2006; Ferrari, 2007; Kudin et al., 2008; Ni et al., 2008), ainsi que la croissance de ce rapport à une valeur plus 10 signifie que ces couches sont déposés d'une manière aléatoire (Ferrari et al., 2006; Ni et al., 2008). Les résultats présentés dans le tableau 3.7 prouve que la deuxième méthode est plus performante que la première puisque le rapport I_G/I_{2D} pour l'échantillon M2 B1 : S5 est égale à 8,05 par rapport à 14,30 pour l'échantillon M1 B1 : S1. Ces résultats démontrent que les échantillons préparés par la première méthode contiennent des couches du graphène, mais d'une façon désordonnée au contraire des échantillons préparés par la deuxième méthode qui présentent des couches du graphène d'une façon orientée.

Tableau 3.7 Le ratio des pics D, G et 2D pour (M1 B1 : S1), (M1 C1 : S1), (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2) et (M2 B1 : S5)

	Position (cm ⁻¹)			Intensité (a. u.)				
	pic D	pic G	pic 2D	I _D	I _G	I _{2D}	I _D /I _G	I _G /I _{2D}
M1 B1 : S1	1332,9	1598,61	2814,40	28,59	34,77	2,43	0,89	14,30
M1 C1 : S1	1353,01	1597,92	2816,00	31,60	42,70	3,50	0,84	12,20
M2 B1 : S1	1334,42	1593,26	2837,20	57,41	64,64	6,36	0,89	9,04
M2 B1 : S2	1340,06	1593,91	2856,40	63,62	73,36	8,11	0,87	9,10
M2 B1 : S5	1338,09	1591,03	2815,70	39,50	47,85	5,93	0,81	8,05

3.4.2 Analyse par le microscope électronique à balayage

Le traitement thermique de la MMT en présence du saccharose a provoqué des modifications texturales de l'argile. De cette manière, les modifications morphologiques de l'argile observée au microscope électronique à balayage (MEB) montrent des images de l'agglomération des particules de la MMT sous l'effet de cohésion du caramel (fig. 3.1 A, B, C, D et E). D'autre part, après le traitement thermique qui convertit le caramel en carbone, une structure en couches est de nouveau observée (Fig. 15 B, C, D et E). Ces observations sont en accord avec les changements de la surface spécifique qui est considérablement réduite de 75,88 m²/g pour la bentonite non traitée à 21,13 m²/g pour l'échantillon M1 B1 : S1 (Darder et Ruiz-Hitzky, 2005; Ruiz-García et al., 2013). Ainsi une augmentation de la surface spécifique de 75,88 m²/g pour la bentonite non traitée à 139,76 m²/g pour l'échantillon M2 B1 : S5 (Eduardo Ruiz-Hitzky et al., 2011).

La figure (3.1 E) montre bien l'augmentation de la surface spécifique pour l'échantillon (M2 B1 : S5), cette augmentation indique l'absence de macropores, on pourrait expliquer ce phénomène par le taux d'occupation complète de ce type de volume poreux généré par le graphène, qui est situé dans la surface externe des fibres de MMT après le traitement. En revanche, que la figure (3.15 B) montre une diminution de la surface spécifique pour l'échantillon M1 B1 : S1 qui est attribuée au remplissage des pores par le graphène généré.

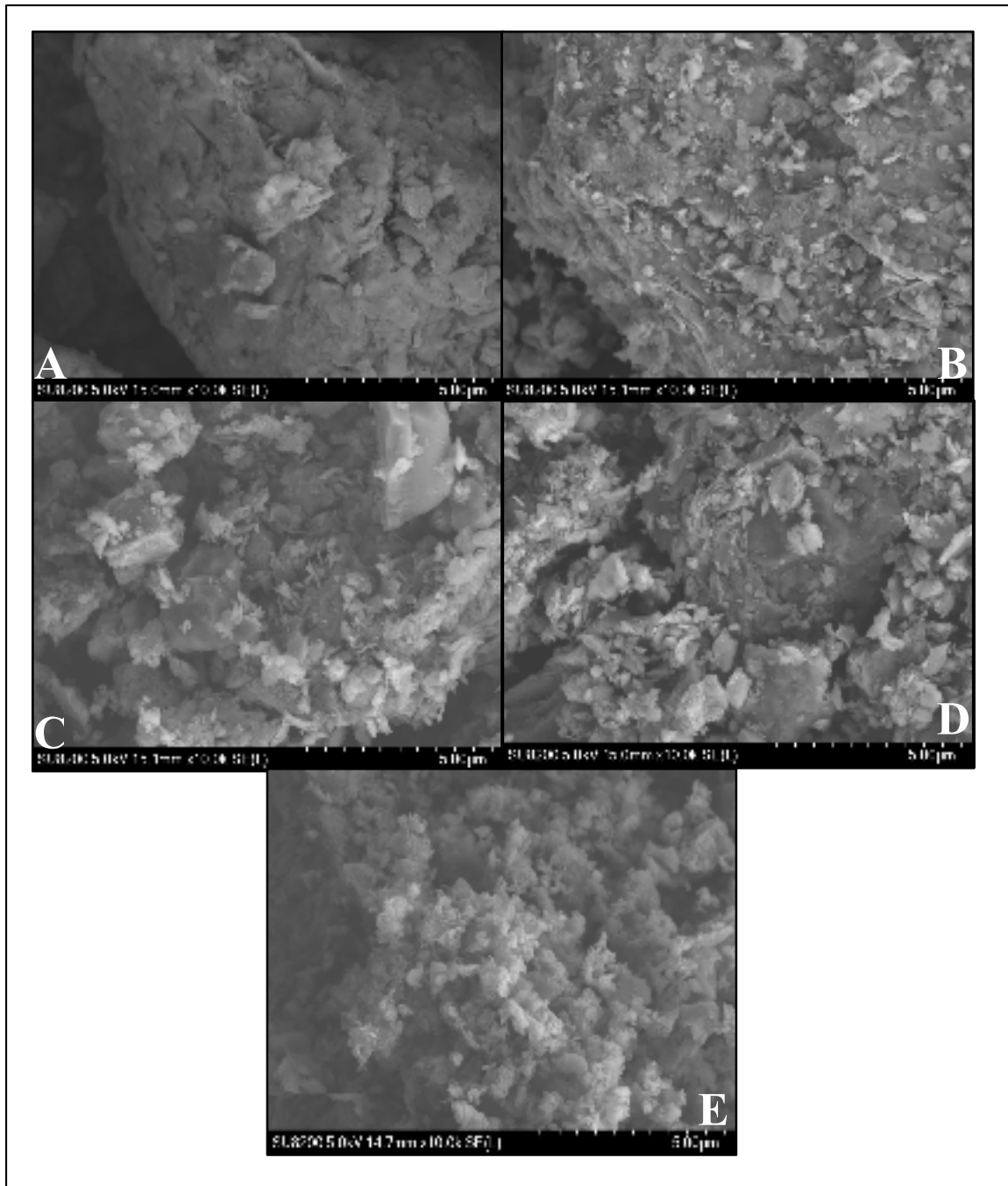


Figure 3.15 Les images du microscope électronique à balayage de A) Bentonite, B) (M1 B1 : S1), C) (M2 B1 : S1), D) (M2 B2 : S2) et E) (M2 B2 : S5)

Ces résultats correspondent bien à la formation d'une monocouche d'atomes de carbone entre les couches de silicate, de la même manière que celle décrite par Kyotani et ses collaborateurs (Kyotani, Sonobe et Tomita, 1988a; Kyotani, Mori et Tomita, 1994). En plus

de ce carbone situé dans l'espace intercalaire, le carbone est également formé entre la des particules d'argile, en accord avec les observations faites par Eduardo et ses collaborateurs (Ruiz-García et al., 2013). Dans le cas des matériaux à base des silicates selon Bakandritsos et ses collaborateurs (Bakandritsos, Steriotis et Petridis, 2004), le carbone formé peut être situé dans les microspores des silicates c'est le cas des deux échantillons (M1 B1 S1) et (M1 C1 : S1), par contre le carbone est situé sur la surface extérieure de cette argile fibreuse dans le cas des échantillons (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2) et (M2 B1 : S5) . La surface spécifique a démontré cette différence texturale entre les deux méthodes de préparations des échantillons.

Les résultats de l'échantillon M2 B1 : S5 présentent un pourcentage de carbone de 55,01 % par rapport à l'autre échantillon M1 B1 : S1 qui présente 20,80% comme pourcentage de carbone. L'échantillon M2 B1 : S5 présente une augmentation considérable de la surface spécifique qui est due au pourcentage de carbone très élevé dans ce dernier. D'après les résultats BET, Raman et FTIR, le carbone a été formé sur la surface extérieure pour l'échantillon M2 B1 : S5 (Bakandritsos, Steriotis et Petridis, 2004).

3.4.3 Analyse par le microscope électronique à transmission

IL est facile d'identifier la présence de particules lamellaires, très transparentes, qui pourraient correspondre à des matériaux de type du graphène. Dans ce cas, il est possible de distinguer des particules présentant des arêtes arrondies, un aspect volumineux et un aspect opaque qui peut être identifié comme l'argile montmorillonite. De plus, on peut observer des particules lamellaires, plus transparentes et à arêtes vives, qui peuvent être associées à la présence de la contrepartie carbonée (Ruiz-García et al., 2013). La figure 3.16 A montre des couches superposées d'argile et du graphène, par contre la figure 3.16 B montre une couche du graphène isolée.

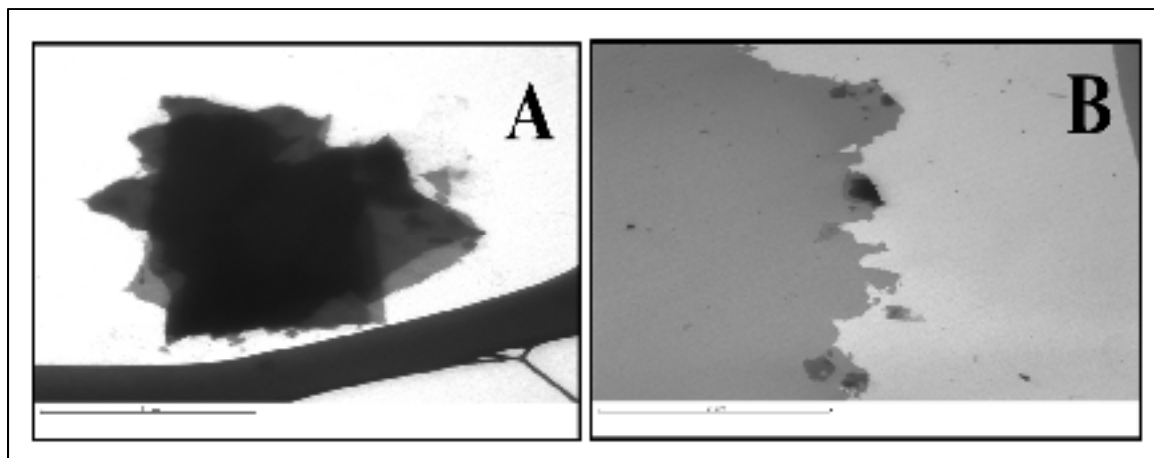


Figure 3.16 Les images au microscope électronique à transmission LVEM 5:
A) des couches superposées d'argile et graphène (M2 B1:S2), B) une couche de graphène isolée (M2 B1:S5)

3.5 Effet de la pression sur la conductivité électrique de l'argile et l'argile modifiée

3.5.1 Mesure de la conductivité électrique par pression

La conductivité électrique a été mesurée en fonction de la pression appliquée sur l'échantillon. Le défi dans ce projet était de générer les nanoparticules afin de présenter efficacement leurs propriétés électriques remarquables sur le niveau macroscopique. L'intérêt était d'augmenter la conductivité électrique de la poudre préparée pour la rendre semblable à celle des particules individuelles (Marinho et al., 2012).

Le principal intérêt d'utiliser une application de la pression de cette poudre est d'augmenter la conductivité entre les interfaces des particules, car cette pression a offert une résistance supplémentaire. L'application de la pression augmente la conductivité en augmentant le contact entre les particules (Braunovic, Myshkin et Konchits, 2006).

Il est clair que le contact des particules joue un rôle majeur lorsque l'on compare la conductivité des poudres pressées et non pressées (Marinho et al., 2012). La quantité de poudre utilisée pour satisfaire la matrice joue un rôle essentiel dans le succès de l'expérience

de compression. En outre, dans ce projet nous avons utilisé 2 g, un certain nombre minimum de particules est nécessaire afin d'obtenir des résultats représentatifs.

D'un autre côté, une petite quantité de matériau est plus sensible aux effets de bord tels que l'orientation des particules, étant donné que la proportion de matière en contact avec les parois du piston et la chambre est relativement élevée. Au contraire, une trop grande quantité de matériau provoque une répartition de pression à peu près homogène, ce qui conduit inévitablement à des gradients de densité, ce qui affecte directement la fiabilité de l'expérience.

Dans ce travail, nous montrons l'augmentation de la conductivité électrique des argiles par le traitement de l'argile-saccharose. La conductivité électrique de la poudre d'argile-sucre a été étudiée en utilisant la compression de poudre et d'un multimètre. Le test du pressage de la poudre montre que la conductivité est reliée au nombre de contacts entre les particules et de la densité. En conséquence, une valeur de (95,3 S/m) a été obtenue à une haute pression de la conductivité à (6,5 MPa) de la poudre d'argile-sucre traitée thermiquement avec la plus haute teneur en carbone, comparativement à $5.9 \cdot 10^{-6}$ (S/m) de l'argile de départ, tel qu'il est présenté dans la figure 3.17. L'effet de l'argile conductrice sur les propriétés électriques du composite polymère thermodurcissable et thermoplastique doit être étudié dans le futur pour cibler des applications électriques. Pour chaque matériau dans la figure 3.17 les points de données représentent une moyenne d'au moins 3 essais identiques.

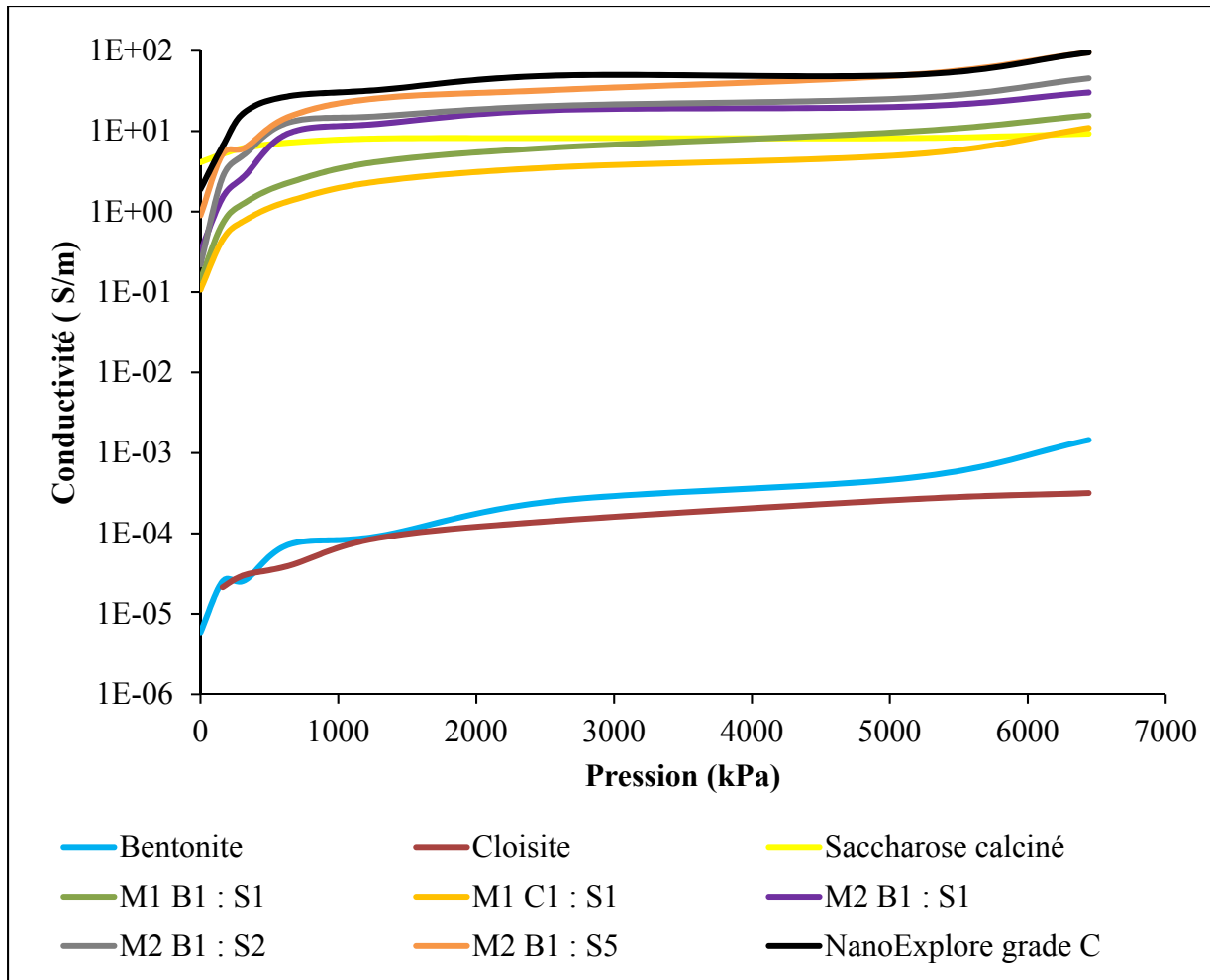


Figure 3.17 Le comportement de la conductivité électrique en fonction de la pression de la bentonite, cloisite, saccharose, (M1 B1 : S1), (M1 C1 : S1), (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2), (M2 B1 : S5) et le NanoExplore grade C

La conductivité augmente avec l'augmentation du pourcentage de carbone dans les échantillons comme présenté dans la figure 3.18 et la relation est non-linéaire. En raison de la densité beaucoup plus élevée des nanoparticules, le nombre de contacts est beaucoup plus élevé par rapport aux microparticules pour la même quantité de matière dans le même volume. Elle fournit une bonne indication de la conductivité réalisable pour les charges, en tenant compte des différents états de densité qu'ils présentent.

Le compactage de la poudre pour tous les matériaux montre que (M2 B1 : S5) est le plus conducteur puisqu'il contient une quantité de carbone 55,01 % plus élevée que les autres échantillons. Ces résultats confirment que cet échantillon (M2 B1 : S5) contient des monocouches de carbone bien déposés dans les pores de la MMT (Ni et al., 2008). Pour chaque matériau dans la figure 3.18 les points de données représentent une moyenne d'au moins 3 essais identiques.

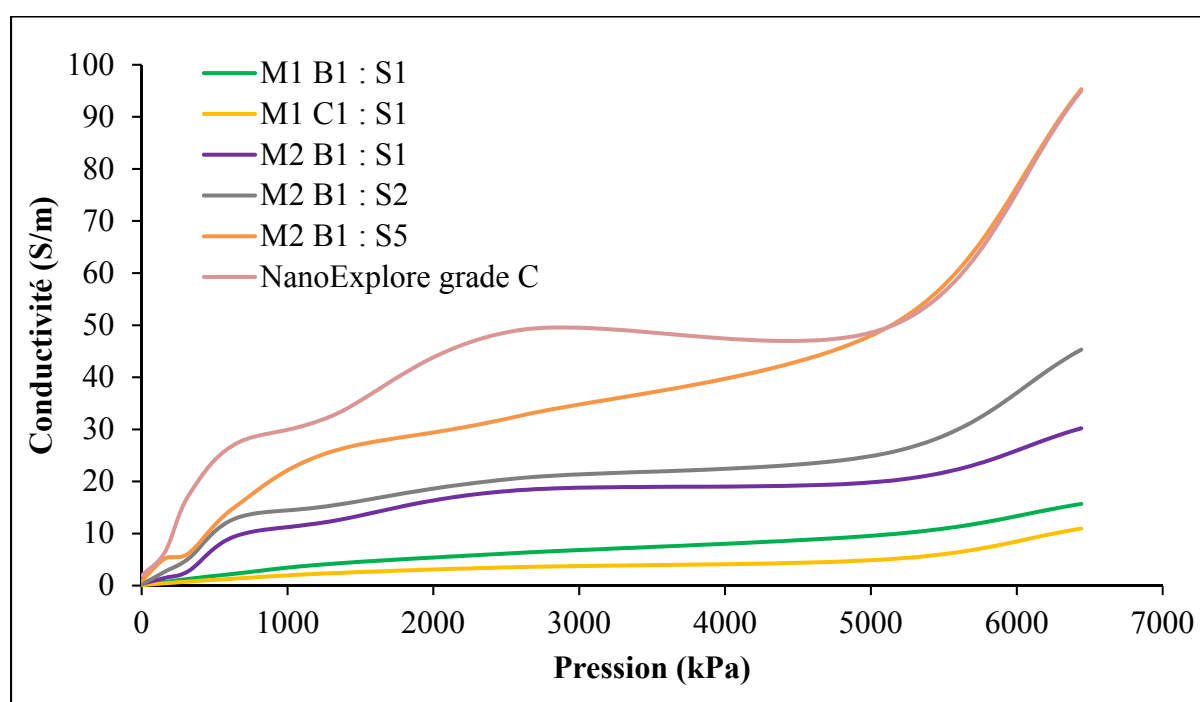


Figure 3.18 Le comportement de la conductivité électrique en fonction de la pression de la (M1 B1 : S1), (M1 C1 : S1), (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2), (M2 B1 : S5) et le Nanoxplore grade C

Ce phénomène de pression est dû dans une première phase à la densité par le réarrangement et la fragmentation d'agglomérats, suivi d'un second régime où la déformation élastique et plastique détermine la densité (Marinho et al., 2012). Le comportement conducteur est directement régi par ces deux mécanismes pour les matériaux avec des particules anisotropes. La figure 3.19 montre que la densité des échantillons après une pression de 6.5 MPa est pareil puisque les essais ont été faits sous les mêmes conditions, donc le facteur qui joue dans conductivité des échantillons pour la rendre plus élevée c'est les nombres des monocouches

et le pourcentage de carbone comme on va le montrer ci-dessous. Les données dans la figure.3.19 représentent une moyenne de trois mesures ou plus, dont les résultats ne diffèrent pas de plus de 2,5 %, ce qui indique une bonne reproductibilité.

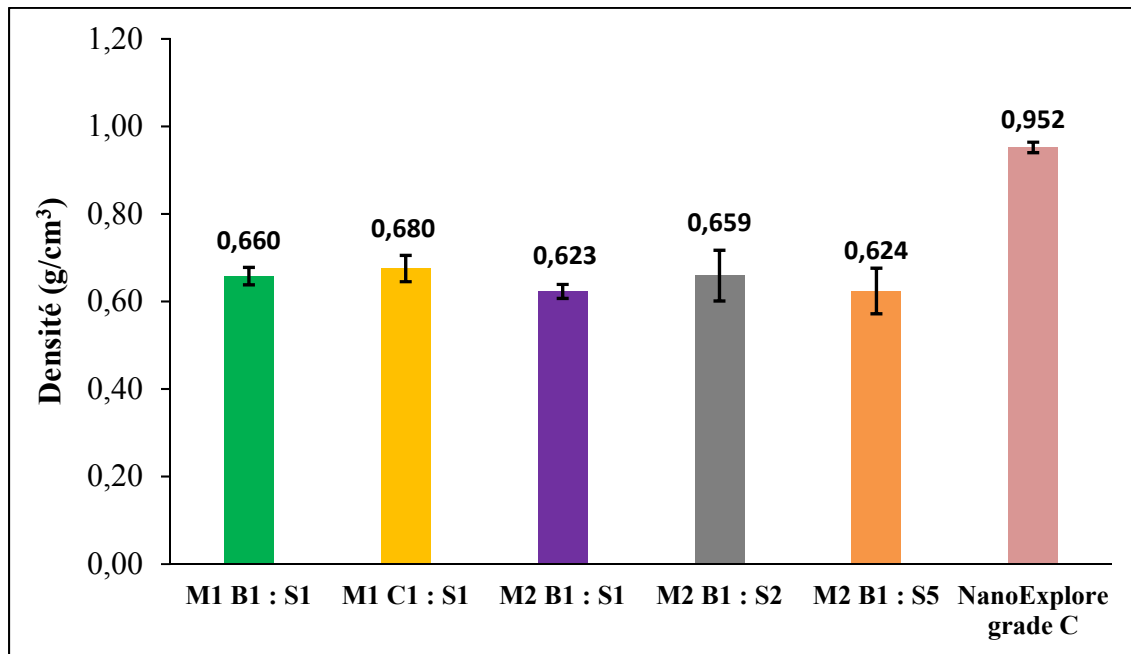


Figure 3.19 La densité des nanocomposites (M1 B1 : S1), (M1 C1 : S1), (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2), (M2 B1 : S5) et le NanoExplore grade C sur une pression maximale de 6.5 MPa

3.5.2 Comparaison de la conductivité par pression

On présente dans cette partie une comparaison entre les nanoparticules préparées avec une autre sorte de graphène qui a été fourni par Nanoexplore, la comparaison a été faite entre la conductivité électrique sous les mêmes conditions avec une pression maximale de 6.5 MPa. Les données dans la figure 3.20 représentent une moyenne de trois mesures ou plus, dont les résultats ne diffèrent pas de plus de 6 %, ce qui indique une bonne reproductibilité.

Le graphène fourni par Nanoexplore est un multicouche de graphène (5-10 couches). Les résultats démontrent que M2 B1 : S5 présente des caractéristiques électriques similaires que le graphène (NanoExplore), ce qui prouve que notre échantillon contient des monocouches de

carbone (graphène). D'autre part, les monocouches de carbone sont situées dans les agglomérations de l'argile, ce qui signifie que ces caractéristiques sont difficiles à voir sans effets de pression comme on va le voir ci-dessous avec une comparaison au niveau électrique des deux matériaux. Pour chaque matériau les points de données représentent une moyenne d'au moins 3 essais ne différant pas plus de 6%.

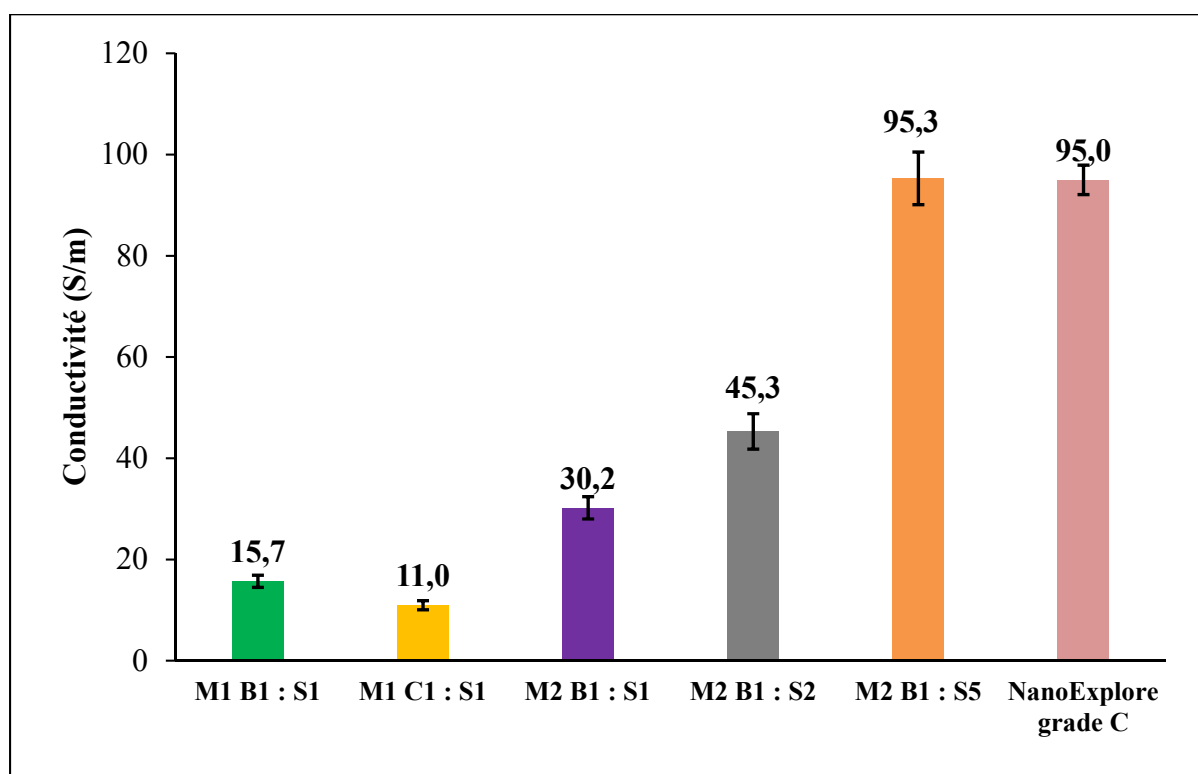


Figure 3.20 La conductivité électrique des nanocomposites (M1 B1 : S1), (M1 C1 : S1), (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2), (M2 B1 : S5) et le NanoExplore grade C sur une pression maximale de 6.5 MPa

3.6 Conductivité thermique

Dans cette partie, on a étudié la conductance thermique de polyéthylène à basse densité (LDPE) avec 10 % des nanocomposites. Une comparaison a été faite entre un composite LPDE, LPDE+10 % de bentonite et LPDE + 10 % des nanocomposites. L'objectif est de déterminer l'influence de fonctionnarisation avec des chaînes hydrocarbonées dans les

nanocomposites sur la conductance thermique interfaciale des nanocomposites polymères, en tenant compte des effets de modification de l'argile de base sur la conductivité thermique.

Les effets de la forme des particules, la quantité de charge, l'état de charges de dispersion, et la barrière thermique interfaciale sont des paramètres qui influencent sur la conductivité thermique des composites polymères (Gualtieri et al., 2010).

Une comparaison a été faite à l'IREQ entre la conductivité thermique d'un microcomposite et d'un nanocomposite de céramique, la conductivité était influencée par la taille des particules, la distribution des particules et des procédés de mélange (Vanga-Bouanga et al., 2015). Les résultats obtenus indiquent que la conductivité thermique des matériaux composites est plus élevée pour la plus grande taille (micro) (0,62 W/m.K) que pour la plus petite taille (nano) (0,52 W/m.K) (Vanga-Bouanga et al., 2015).

La conductivité thermique des nanocomposites a été mesurée dans une stabilité thermique. Un modèle classique établi pour prédire la conductivité thermique des polymères qui est basé sur une méthode de débitmètre de chaleur ASTM E1530 développé par des chercheurs. Le modèle établi prédit de manière satisfaisante pour les valeurs de la conductivité thermique des nanocomposites pour une faible gamme de teneur en argile ou bien nanocomposites dans les polymères.

La conductivité thermique de la MMT est principalement contrôlée par la teneur en eau, bien que, de toute évidence, le type d'argile est également important. Pour LPDE+10% bentonite, la conductivité est la même dans les deux directions mêmes s'elles sont dispersées de façon aléatoire dans la matrice polymère (Gualtieri et al., 2010).

Les valeurs de la conductivité thermique ont augmenté de façon linéaire en fonction des nanocomposites (figure 3.21) en raison de leur structure, surface spécifique et leurs pourcentages de carbone, on remarque que (LPDE+10% (M2 B1 : S5)) constate une valeur de conductivité la plus haute (0,332 W/K.m).

Par conséquent, la modification de l'argile dans les matrices améliore la conductivité thermique en raison de l'interaction des précurseurs dans la structure des silicates. Le comportement dans les composites LDPE+ 10 % nanocomposites a un impact significatif sur le comportement thermique des nanocomposites synthétisés en raison de l'agencement particulier des précurseurs dans les couches des silicates.

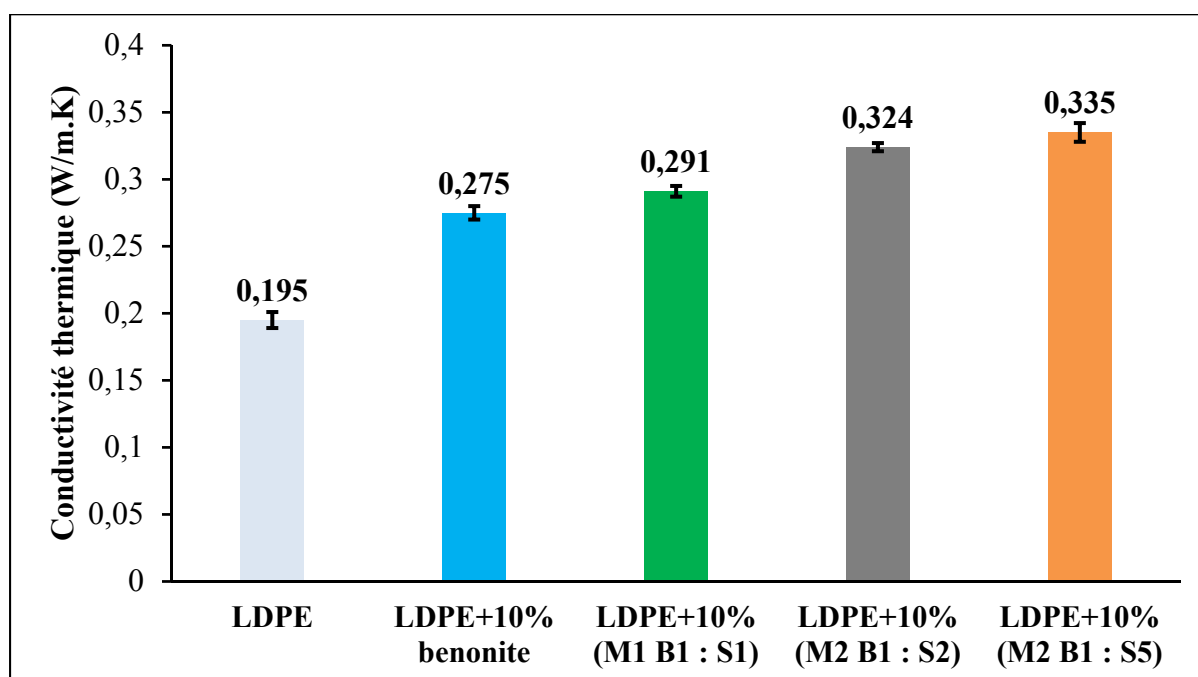


Figure 3.21 La conductivité thermique LPDE, LPDE+10%bentonite, LPDE+10%(M1 B1 : S1), LPDE+10%(M2 B1 : S2), LPDE+10%(M2 B1 : S5)

3.7 Effet de la réduction sur les nanocomposites

Cette partie a été faite pour savoir si les monocouches de carbones agglomérés dans les pores d'argile contiennent des oxydes de graphène. Une méthode de réduction respectueuse à l'environnement a été appliquée pour réduire l'oxyde de graphène (GO) (Aunkor et al., 2015). Le bicarbonate de soude domestique (bicarbonate de sodium/ NaHCO_3) a été appliqué en tant qu'agent réducteur. Ce dernier, conduit à désoxygéner les feuilles GO. La confirmation de la réduction de l'oxygène a été vérifiée par la spectrométrie infrarouge à transformé de Fourier.

et par la spectroscopie Raman, ainsi des mesures de la conductivité par pression et la spectroscopie diélectrique ont été prises pour démontrer le changement morphologique après la réduction.

3.7.1 Analyse par spectrométrie infrarouge FTIR

Les spectres IR ont été comparés entre les nanocomposites (M2 B2 : S5) et (M2 B2 : S5R) le but était de savoir la disparition ou bien l'apparition de certains pics après voir réduit le nanocomposite préparé par la deuxième méthode avec un pourcentage de 1 : 5 bentonite/saccharose (M2 B2 : S5).

Cette expérience a été faite pour la suppression des fractions d'oxygène, mais aussi la production promulgue des feuilles de graphène fonctionnelles qui vont être supportées sur les pores d'argile. Cependant les résultats présentés dans la figure 3.22 montrent que les spectres IR de (M2 B2 : S5R) ne présentent aucun changement au niveau des groupes carboxyles et époxy, c'est-à-dire des groupes où on pourrait voir la réduction des oxygènes (Aunkor et al., 2015).

En outre, les spectres IR de la figure 3.22 montrent que le pic de carbone pour l'échantillon M2 B2 : S5R qui a été pointu comme présenté dans la figure 3.6 est presque disparu, de manière significative, la disparition du pic à cm^{-1} liée à la vibration symétrique et asymétrique étirement —CH_2 (groupe de méthylène) souligne la détérioration de la sp^2 . D'une autre cotée, la diminution de l'intensité du mode étirement Si-O. Ces résultats prouvent que la réduction de ces types des échantillons qu'on a fabriqués ne change rien sur leur morphologie puisque les échantillons contiennent des monocouches de carbone non des couches de carbone liées aux oxygènes (GO).

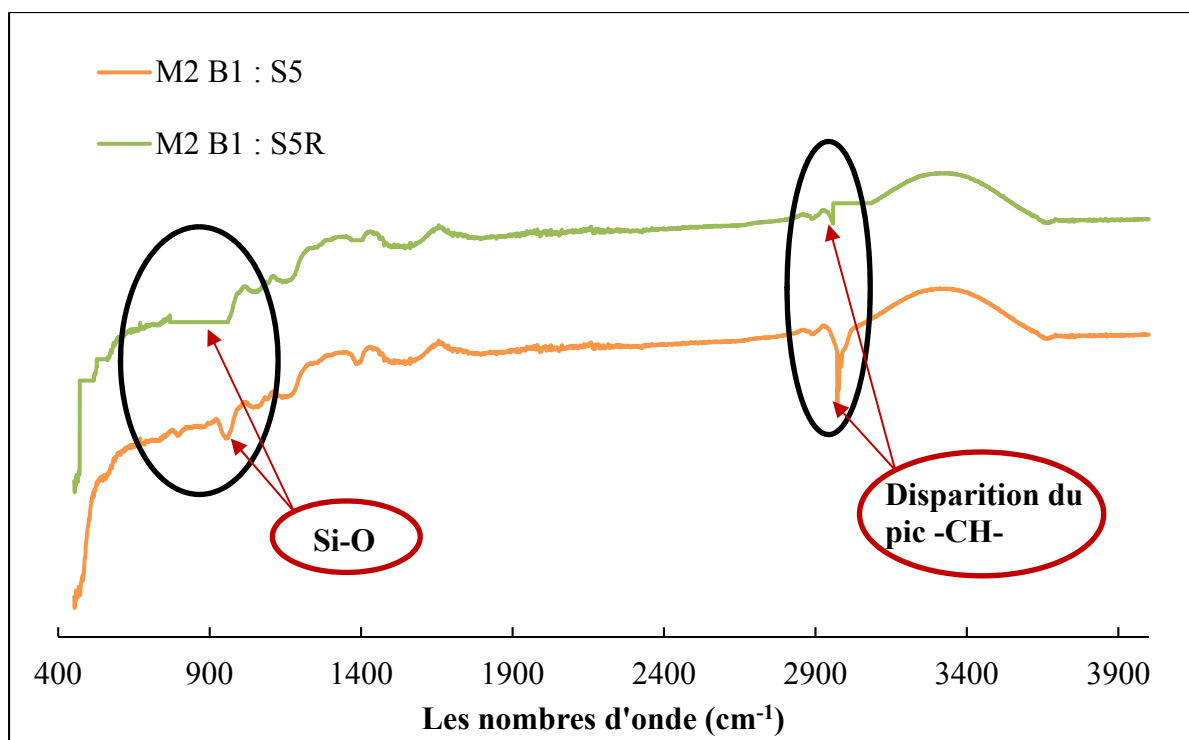


Figure 3.22 Les spectres IR pour le nanocomposite (M2 B2 : S5) et le même nanocomposite après avoir appliquée un protocole de réduction avec le bicarbonate de soude (M2 B2 : S5R)

3.7.2 Conductivité par pression

Le test du pressage de la poudre montre que la conductivité est due fortement au nombre de particules de contacts et de la densité telle qu'il est mentionné dans la figure 3.6, pour chaque matériau les points de données représentent une moyenne d'au moins 3 essais identiques. En conséquence, une valeur de (95.3 S/m) a été obtenue à une haute pression de la conductivité à (6,5 MPa) de (M2 B1 : S5), comparativement à $1.45 \cdot 10^{-1}$ (S/m) du même échantillon réduit tel qu'il est présenté dans la figure 3.23.

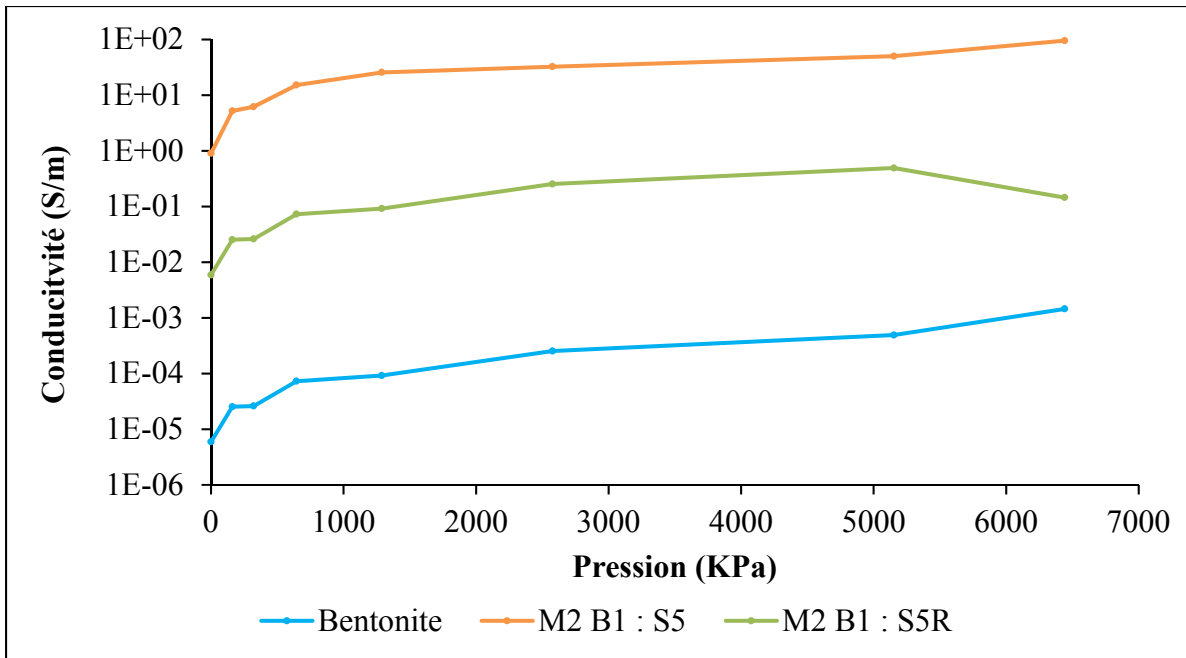


Figure 3.23 Le comportement de la conductivité électrique en fonction de la pression de l'échantillon (M2 B2 : S5) et le même nanocomposite après avoir appliquée un protocole de réduction (M2 B2 : S5R)

Il révèle d'après la revue de la littérature que l'utilisation du bicarbonate de soude comme agent de réduction qui est peut-être un super agent pour désoxygéner les GO, mais dans notre cas, on n'a pas remarqué des nanocomposites après la réduction. En plus, la conductivité a été beaucoup diminuée pour l'échantillon réduit à cause des agglomérations des particules de bicarbonate de soude avec celle de carbone.

3.8 Utilisation de la gélatine comme précurseur pour la modification de la bentonite

L'utilisation des biopolymères tels que les celluloses pour la préparation de matières carbonées sont largement connues. Cependant, peu d'étude rapportent le développement de matériaux carbonés haute performance préparés à partir de cette classe de sources de carbone suivant les procédés classiques de carbonisation thermiques. Une exemple est l'utilisation d'alginate a été expérimenté dans cette recherche pour préparer des matériaux carbonés (Eduardo Ruiz-Hitzky et al., 2011; Raymundo-Piñero, Leroux et Béguin, 2006).

L'impact de la bentonite dans la génération de matière carbonée est observé dans l'inversion de l'intensité des bandes G et D dans les spectres Raman (figure 3.24). Cette observation a été basée sur la contribution relative des s^2 et sp^3 hybridé des atomes de carbone, respectivement. Les spectres Raman observés dans révèlent à deux signaux, un pic D est dû aux modes de respiration d'atomes sp^2 dans les anneaux ainsi qu'un G est dû à la liaison d'étirement de toutes les paires de sp^2 dans les anneaux et les chaînes.

Quand la gélatine est carbonisée en l'absence de la MMT, le rapport entre l'intensité de la classe D et le groupe G est de l'ordre de 0,78, tandis qu'en présence de la MMT a dû ce ratio à 1,05. Les résultats de la conductivité électrique par pression (figure 3.25) montrent que l'échantillon M2 B1 : G5 présente de la caractéristique électrique moins performante que l'échantillon M2 B1 : S5. L'utilisation de la gélatine comme précurseur pourrait être un alternatif à la place de saccharose, mais il reste beaucoup à améliorer dans ce type de précurseur pour arriver aux mêmes résultats que le saccharose.

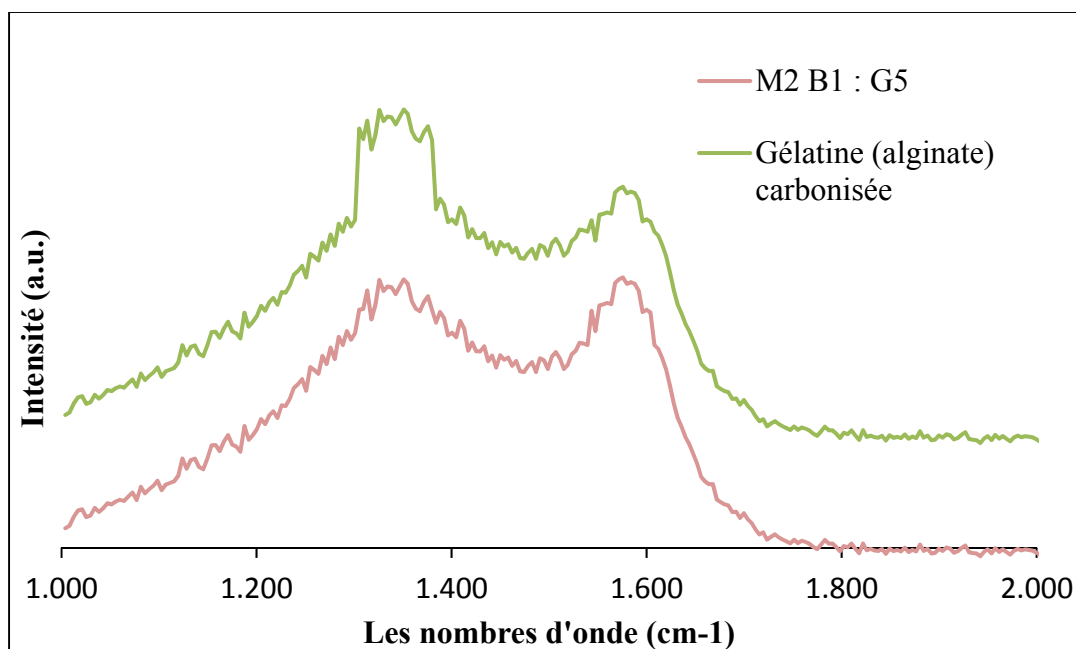


Figure 3.24 Les spectres Raman pour la gélatine carbonisée et l'échantillon (M2 B1 G5) sous un four inerte à 750 °C

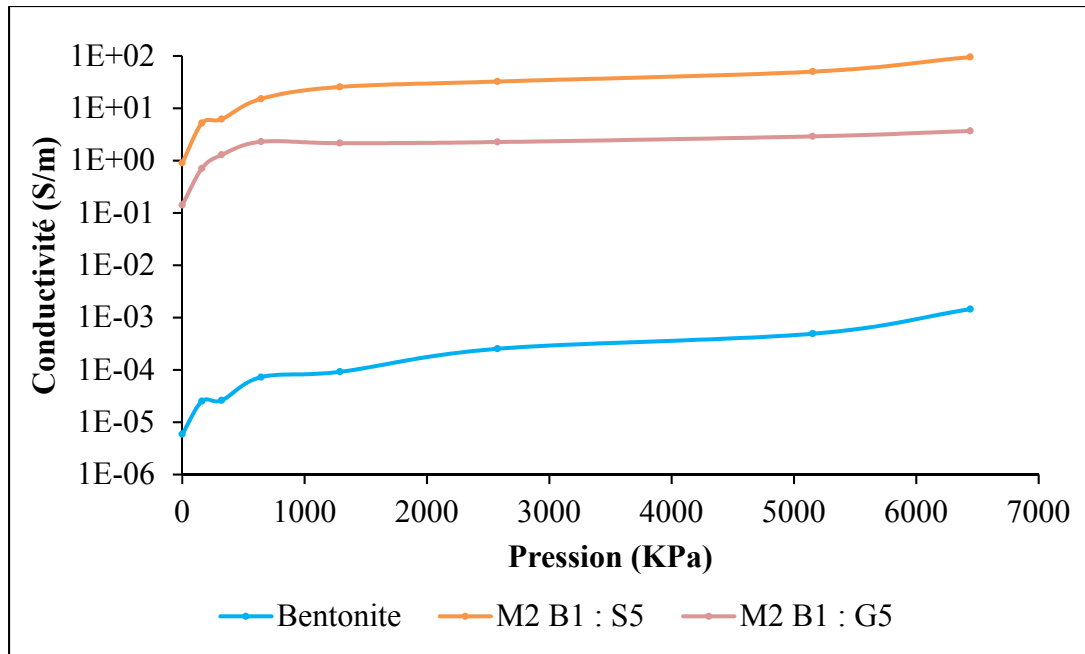


Figure 3.25 Le comportement de la conductivité électrique en fonction de la pression de la (M2 B1 : S5) et (M2 B1 : G5)

3.9 Capacitance

L'échantillon M1 B1 : S1 a été testé pour une application des super condensateurs. Des mesures de capacitance ont été faites pour calculer la valeur de la capacité C selon l'équation 3.3.

$$C = \frac{Q}{V \cdot e} \quad (3.3)$$

Avec : Q : la charge appliquée, V : la différence de potentiel et e : l'épaisseur.

Les résultats obtenus ont montré une valeur de capacité de 24,03 F/g. Bien que, les résultats dans la littérature ont des valeurs de 27 et 35 (F/g) (Ruiz-García et al., 2014b). Le tableau 3.8 présente un cas de déchargement d'une différence de potentiel négatif avec une vitesse cyclique de 20 mV/s.

Les résultats obtenus jusqu'à le moment ont montré que ces nanocomposites MMT-carbone peuvent être des condensateurs.

Tableau 3.8 Calcul de la capacité pour l'échantillon M1 B1 : S1

Potentiel (V)	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
L'intégrale de la charge appliquée (C)	0,013	0,019	0,026	0,038	0,050	0,062
La masse du film (mg)	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
La capacité (F/g)	9,99	12,43	14,49	18,32	21,53	24,03

CONCLUSION

Les hypothèses de bases de mémoire étaient 1) qu'il est possible de faire des matériaux hybrides contenant de l'argile et du graphène ; 2) que les protocoles de préparation de l'hybride argile et graphène peuvent être simplifiés ; 3) que l'hybride d'argile et de graphène a une conductivité électrique et thermique plus grande que l'argile. Ces trois hypothèses ont été affirmées lors de ce travail expérimental.

D'abord, l'utilisation de saccharose associé à un solide inorganique, typiquement une argile poreuse, constitue une approche écologique pour se procurer du graphène à un faible coût et pour une production possible à grande échelle des matériaux du graphène. Les matériaux hybrides de graphène et d'argile obtenues sont composées de quelques particules diverses de couche de graphène comprenant des flocons de graphène imparfaites de forme irrégulière et de taille variable monté sur une matrice poreuse inorganique. En dépit de ce manque d'homogénéité, ces hybrides de graphènes montrent une bonne conductivité électrique, une propriété intéressante pour diverses applications sans élimination du substrat inorganique.

Ces résultats correspondent bien à la formation d'une monocouche d'atomes de carbone entre les couches de silicate. En plus de ce carbone situé dans l'espace intercalaire, le carbone est également formé entre des particules d'argile. Dans le cas des matériaux à base des silicates, le graphène formé peut être situé dans les microspores des silicates, c'est le cas des deux échantillons (M1 B1 S1) et (M1 C1 : S1), ainsi que sur la surface extérieure de cette argile fibreuse c'est le cas des échantillons (M2 B1 : S1), (M2 B1 : S2) et (M2 B1 : S5). La diminution de la surface spécifique pour les échantillons préparés par la première méthode et l'augmentation de la surface spécifique l'échantillon préparé par la deuxième méthode montrent bien les différences entre les deux méthodes.

Une autre différence entre les résultats des deux méthodes, l'échantillon M2 B1 : S5 présentent un pourcentage de carbone de 55,01% par rapport à l'autre échantillon M1 B1 : S1 qui présente 20,83% comme pourcentage de carbone, ainsi que cet échantillon M2 B1 : S5

présente une augmentation considérable de la surface spécifique qui est due au pourcentage de carbone très élevé dans ce dernier. D'après les résultats de surface BET, Raman et FTIR, le carbone a été formé sur la surface extérieure pour l'échantillon M2 B1 : S5.

Le comportement conducteur pendant le compactage des poudres est gouverné par l'arrangement et la déformation mécanique des particules, ainsi ce comportement pourrait être régi par la zone de contact des particules. Quant à l'augmentation de la conductivité, les matériaux MMT-carbone ont montré une excellente conductivité électrique (environ 95 S/m à la température ambiante) obtenue à une haute pression de (6,5 MPa), comparativement pour la bentonite (conductivité à 6.5 MPa). Le compactage de la poudre pour tous les matériaux montre que (M2 B1 : S5) est le plus conducteur, puisqu'il contient une quantité de 55 % de carbone plus élevé que les autres échantillons. Cette quantité de carbone augmente la zone de contact entre les particules de carbone. Ces résultats confirment que cet échantillon (M2 B1 : S5) contient des monocouches de carbone bien déposées dans les pores de la MMT que les autres échantillons.

Les mécanismes qui pourraient influencer la conductivité thermique des composites polymères sont : les effets de la forme des particules, la quantité de charge, l'état de charges de dispersion, la taille des particules, la distribution des particules, les procédés de mélange, et la barrière thermique interrassiale des composites polymères remplis. Le résultat obtenu pour l'échantillon (LPDE+10% (M2 B1 : S5)) est le plus haut (0,332 W/K.m) en raison de leur structure, la quantité de charge et le procédé de mélange. Par conséquent, la modification de l'argile dans les matrices améliore la conductivité thermique en raison de l'interaction des précurseurs dans la structure des silicates. Le comportement dans de l'échantillon M2 B1 : S5 a un impact sur le comportement thermique des nanocomposites synthétisés en raison de l'agencement particulier des précurseurs dans les couches des silicates.

Les matériaux MMT-carbone réduits après l'élimination des oxygènes ont montré des performances moins bonnes que les premières. La réduction de ces matériaux MMT-carbone ne change pas leurs morphologies, puisque ces matériaux MMT-carbone contiennent des

monocouches de carbone non des couches de carbone liées aux oxygènes (GO). En plus, la conductivité a beaucoup diminuée de (95 S/m) pour l'échantillon M2 B1 :S5 à (1.45×10^{-1} S/m) pour l'échantillon M2 B1 : SR5, à cause des agglomérations des particules de bicarbonate de soude avec celle de carbone.

Cette contribution remarquable pour l'échantillon M2 B1 : S5 signale la possibilité de produire des matériaux de graphène à partir de ressources naturelles, telles que le saccharose, assemblés à la silice et des solides poreux de silicate, qui sont ensuite soumis à des traitements thermiques sans exigence de tout substrat réducteur. Cette stratégie verte ouvre une voie claire pour laquelle l'ensemble des systèmes d'argile-carbone offrent des applications attrayantes sans avoir recours à l'extraction de graphite. Bien que la présence du substrat inorganique, peut fournir des caractéristiques avantageuses supplémentaires. En ce sens, la synergie entre la conductivité électrique conférée par les feuilles de carbone sp^2 et la zone de surface spécifique élevée inhérente au substrat de silicate pourrait rendre ces matériaux bien adaptés pour des applications électriques, dans des dispositifs électrochimiques ainsi que l'utilisation de ces caractéristiques remarquables de ces poudres dans la fabrication des composites en PRF (polymère à base des fibres) pour le renforcement des bâtiments et des ouvrages d'art. Les applications possibles sont par exemples les senseurs, les actuateurs par la pression, les matériaux diélectriques dans les câbles à haute tension et les super capacitances.

RECOMMANDATIONS

La possibilité de récupérer les flocons de graphène à partir du support minéral et d'analyser en profondeur les caractéristiques et les propriétés de ces matériaux de graphène reste un défi qui nécessite des recherches avancées. Il est nécessaire de trouver des solutions pour récupérer le graphène avec la chimie verte. En fait, une question fondamentale reste le mécanisme de réaction qui conduit à la formation de graphène sur ces solides poreux. Le prochain défi est d'atteindre un meilleur contrôle de leur formation pour obtenir des matériaux plus homogènes. La compréhension de ce mécanisme de réaction a une importance cruciale en vue de confirmer que cette procédure est entièrement verte et ne comporte pas la formation d'intermédiaires dangereux ou toxiques.

D'une autre coté, la présence du support inorganique pourrait entraîner dans certains cas des effets synergiques ou peut être utile pour l'incorporation des fonctionnalités supplémentaires. Le matériau pourrait être un alternatif dans plusieurs applications liées au stockage d'énergie au développement de divers dispositifs électrochimiques et des senseurs de pression. En outre, le graphène supporté par l'argile pourrait présenter également un intérêt dans d'autres applications comme des nanocharges conductrices. Ces nanocharges pourraient incorporées dans une matrice de polymère pour produire des nanocomposites carbone-argile, avec des caractéristiques électriques importantes.

L'utilisation des nouveaux précurseurs organiques qui peuvent provenir de matières carbonées pourraient être une alternative compétitive dans la préparation de ces matériaux carbonés. En fait, les approches décrites ici peuvent être appliquées à d'autres systèmes inorganiques à part les silicates, mais aussi à d'autres types de minéraux argileux. L'utilisation de différentes sources carbonées à base de biopolymères appartenant aux familles des polysaccharides et des protéines pourrait également être envisagée. Ce parcours à bas prix et environnemental ouvre la voie à la production régulière de matériaux du graphène qui pourrait être utile dans diverses applications comme des nanocomposites

conducteurs à base de polymères, les dispositifs électrochimiques, tels que les électrodes pour les batteries, les super condensateurs, les capteurs, et des électro catalyseurs.

En outre, quelques perspectives de cette recherche :

- mesure de la spectroscopie diélectrique, la capacitance et les propriétés mécaniques de l'échantillon M2 B1 : S5 ;
- suivi des réactions avec la chromatographie gazeuse liée à spectrométrie de masse, la spectroscopie FTIR et l'analyse thermogravimétrique;
- un bilan économique, coût de fabrication et d'énergie pour ces nanocomposites ;
- choisir une autre type d'argile pour comprendre la réaction.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Annabi-Bergaya, F, MI Cruz, L Gatineau et JJ Fripiat. 1980. « Adsorption of alcohols by smectites: II. Role of the exchangeable cations ». *Clay Minerals*, vol. 15, n° 3, p. 219-223.
- Annabi-Bergaya, F, MI Cruz, L Gatineau et JJ Fripiat. 1981. « Adsorption of alcohols by smectites: IV. Models ». *Clay Minerals*, vol. 16, n° 1, p. 115-122.
- Annabi-Bergaya, Faïza, Henriette Estrade-Szwarckopf et Henri Van Damme. 1996. « Dehydration of Cu-hectorite: water isotherm, XRD, and EPR studies ». *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, n° 10, p. 4120-4126.
- Aranda, P, M Darder, R Fernández-Saavedra, M López-Blanco et E Ruiz-Hitzky. 2006. « Relevance of polymer-and biopolymer-clay nanocomposites in electrochemical and electroanalytical applications ». *Thin Solid Films*, vol. 495, n° 1, p. 104-112.
- Aranda, PILAR. 2007. « Conducting polymer-clays and solid electrolytes ». In *CMS WORKSHOP LECTURES*. Vol. 15, p. 171. Clay Minerals Society.
- Aunkor, MTH, IM Mahbubul, R Saidur et HSC Metselaar. 2015. « Deoxygenation of graphene oxide using household baking soda as a reducing agent: a green approach ». *RSC Advances*, vol. 5, n° 86, p. 70461-70472.
- Avram, Margareta. 1971. « Costin D. Nenitzescu 1902–1970 ». *Chemische Berichte*, vol. 104, n° 7, p. XVII-LXV.
- Bakandritsos, A, E Kouvelos, Th Steriotis et D Petridis. 2005. « Aqueous and gaseous adsorption from montmorillonite-carbon composites and from derived carbons ». *Langmuir*, vol. 21, n° 6, p. 2349-2355.
- Bakandritsos, A, Th Steriotis et D Petridis. 2004. « High surface area montmorillonite-carbon composites and derived carbons ». *Chemistry of materials*, vol. 16, n° 8, p. 1551-1559.
- Beermann, T, et O Brockamp. 2005. « Structure analysis of montmorillonite crystallites by convergent-beam electron diffraction ». *Clay Minerals*, vol. 40, n° 1, p. 1-13.
- Bergaya, F, et G Lagaly. 2006. « General introduction: clays, clay minerals, and clay science ». *Handbook of clay science*, vol. 1, p. 1-18.
- Bergaya, Faïza, Maguy Jaber et Jean-François Lambert. 2012. « Clays and clay minerals as layered nanofillers for (bio) polymers ». In *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. p. 41-75. Springer.

- Bergaya, Faïza, Maguy Jaber et Jean-François Lambert. 2011. « Organophilic clay minerals ». *Rubber-Clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications*, p. 45-86.
- Bergaya, Faïza, et Gerhard Lagaly. 2013. *Handbook of clay science*, 5. Newnes.
- Bhattacharyya, Krishna Gopal, et Susmita Sen Gupta. 2008. « Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review ». *Advances in colloid and interface science*, vol. 140, n° 2, p. 114-131.
- Bish, David L. 1993. « Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K ». *Clays and Clay Minerals*, vol. 41, n° 6, p. 738-744.
- Bonaccorso, Francesco, Antonio Lombardo, Tawfique Hasan, Zhipei Sun, Luigi Colombo et Andrea C Ferrari. 2012. « Production and processing of graphene and 2d crystals ». *Materials Today*, vol. 15, n° 12, p. 564-589.
- Braunovic, Milenko, Nikolai K Myshkin et Valery V Konchits. 2006. *Electrical contacts: fundamentals, applications and technology*. CRC press.
- Brigatti, MF, E Galan et BKG Theng. 2006. « Structures and mineralogy of clay minerals ». *Developments in clay science*, vol. 1, p. 19-86.
- Chen, Qingze, Runliang Zhu, Weixian Deng, Ying Xu, Jianxi Zhu, Qi Tao et Hongping He. 2014. « From used montmorillonite to carbon monolayer-montmorillonite nanocomposites ». *Applied Clay Science*, vol. 100, p. 112-117.
- Cheng, C-L, C-F Chen, W-C Shaio, D-S Tsai et K-H Chen. 2005. « The CH stretching features on diamonds of different origins ». *Diamond and related materials*, vol. 14, n° 9, p. 1455-1462.
- Cristina, Ruiz-García, Ricardo Jiménez, Javier Pérez-Carvajal, Angel Berenguer-Murcia, Margarita Darder, Pilar Aranda, Diego Cazorla-Amorós et Eduardo Ruiz-Hitzky. 2014. « Graphene-clay based nanomaterials for clean energy storage ». *Science of Advanced Materials*, vol. 6, n° 1, p. 151-158.
- Dakin, TW. 2006. « Conduction and polarization mechanisms and trends in dielectric ». *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 22, n° 5, p. 11-28.
- Darder, Margarita, et Eduardo Ruiz-Hitzky. 2005. « Caramel-clay nanocomposites ». *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, n° 35-36, p. 3913-3918.
- Dreyer, Daniel R, Rodney S Ruoff et Christopher W Bielawski. 2010. « From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future ». *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, n° 49, p. 9336-9344.

- Eduardo Ruiz-Hitzky , Margarita Darder, Francisco M. Fernandes , Ezzouhra Zatile , Francisco Javier Palomares et Pilar Aranda. (5250). 2011. *Supported Graphene from Natural Resources: Easy Preparation and Applications*. Coll. « Advanced materials ».
- Fernandes, F. M. 2011. « ». *PhD Thesis, Autonomous University of Madrid, Madrid, Spain*.
- Fernández-Saavedra, Rocío, Margarita Darder, Almudena Gómez-Avilés, Pilar Aranda et Eduardo Ruiz-Hitzky. 2008. « Polymer-clay nanocomposites as precursors of nanostructured carbon materials for electrochemical devices: templating effect of clays ». *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 8, n° 4, p. 1741-1750.
- Ferrari, AC, JC Meyer, V Scardaci, C Casiraghi, Michele Lazzeri, Francesco Mauri, S Piscanec, Da Jiang, KS Novoselov et S Roth. 2006. « Raman spectrum of graphene and graphene layers ». *Physical review letters*, vol. 97, n° 18, p. 187401.
- Ferrari, Andrea C, Francesco Bonaccorso, Vladimir Fal'Ko, Konstantin S Novoselov, Stephan Roche, Peter Bøggild, Stefano Borini, Frank HL Koppens, Vincenzo Palermo et Nicola Pugno. 2015. « Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems ». *Nanoscale*, vol. 7, n° 11, p. 4598-4810.
- Ferrari, Andrea C. 2007. « Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects ». *Solid state communications*, vol. 143, n° 1, p. 47-57.
- Garaj, Slaven, William Hubbard et JA Golovchenko. 2010. « Graphene synthesis by ion implantation ». *Applied physics letters*, vol. 97, n° 18, p. 183103.
- Geim, Andre K, et Konstantin S Novoselov. 2007. « The rise of graphene ». *Nature materials*, vol. 6, n° 3, p. 183-191.
- Gómez-Avilés, A, M Darder, P Aranda et E Ruiz-Hitzky. 2010. « Multifunctional materials based on graphene-like/sepiolite nanocomposites ». *Applied Clay Science*, vol. 47, n° 3, p. 203-211.
- Gómez-Avilés, Almudena, Margarita Darder, Pilar Aranda et Eduardo Ruiz-Hitzky. 2007. « Functionalized carbon-silicates from caramel-sepiolite nanocomposites ». *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, n° 6, p. 923-925.
- Gong, Jiang, Jie Liu, Xin Wen, Zhiwei Jiang, Xuecheng Chen, Ewa Mijowska et Tao Tang. 2014. « Upcycling waste polypropylene into graphene flakes on organically modified montmorillonite ». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, n° 11, p. 4173-4181.

- Graf, Davy, Françoise Molitor, Klaus Ensslin, Christoph Stampfer, Alain Jungen, Christofer Hierold et Ludger Wirtz. 2007. « Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene ». *Nano letters*, vol. 7, n° 2, p. 238-242.
- Grim, R.E. 1953. « Clay Mineralogy ». *McGraw-Hill, New York*.
- Grim, Ralph E. 1962. « Clay mineralogy ». *Science*, vol. 135, n° 3507, p. 890-898.
- Grim, Ralph E. 1968. « Clay mineralogy ».
- Gualtieri, Magdalena Lassinantti, Alessandro F Gualtieri, Silvio Gagliardi, Petra Ruffini, Roberto Ferrari et Miriam Hanuskova. 2010. « Thermal conductivity of fired clays: effects of mineralogical and physical properties of the raw materials ». *Applied Clay Science*, vol. 49, n° 3, p. 269-275.
- Guggenheim, Stephen, et RT Martin. 1995. « Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees ». *Clays and clay minerals*, vol. 43, n° 2, p. 255-256.
- Gul, Sagheer, Ayesha Kausar, Bakhtiar Muhammad et Saira Jabeen. 2016. « Research Progress on Properties and Applications of Polymer/Clay Nanocomposite ». *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 55, n° 7, p. 684-703.
- Guo, Shaojun, et Shaojun Dong. 2011. « Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications ». *Chemical Society Reviews*, vol. 40, n° 5, p. 2644-2672.
- He, HP, JG Guo, XD Xie et JL Peng. 2001. « Location and migration of cations in Cu 2+-adsorbed montmorillonite ». *Environment International*, vol. 26, n° 5, p. 347-352.
- Hernandez, Yenny, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, IT McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne et Yurii K Gun'Ko. 2008. « High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite ». *Nature nanotechnology*, vol. 3, n° 9, p. 563-568.
- Hongping, He, Frost L Ray et Zhu Jianxi. 2004. « Infrared study of HDTMA+ intercalated montmorillonite ». *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 60, n° 12, p. 2853-2859.
- Hu, Huating, Xianbao Wang, Jingchao Wang, Fangming Liu, Min Zhang et Chunhui Xu. 2011. « Microwave-assisted covalent modification of graphene nanosheets with chitosan and its electrorheological characteristics ». *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 7, p. 2637-2642.

- Huang, Xiao, Zongyou Yin, Shixin Wu, Xiaoying Qi, Qiyuan He, Qichun Zhang, Qingyu Yan, Freddy Boey et Hua Zhang. 2011. « Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications ». *small*, vol. 7, n° 14, p. 1876-1902.
- Kim, Keun Soo, Yue Zhao, Houk Jang, Sang Yoon Lee, Jong Min Kim, Kwang S Kim, Jong-Hyun Ahn, Philip Kim, Jae-Young Choi et Byung Hee Hong. 2009. « Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes ». *Nature*, vol. 457, n° 7230, p. 706-710.
- Kudin, Konstantin N, Bulent Ozbas, Hannes C Schniepp, Robert K Prud'Homme, Ilhan A Aksay et Roberto Car. 2008. « Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets ». *Nano letters*, vol. 8, n° 1, p. 36-41.
- Kyotani, T, N Sonobe et A Tomita. 1988a. « Formation of highly orientated graphite from polyacrylonitrile by using a two-dimensional space between montmorillonite lamellae ». *Nat*, vol. 33, n° 6154, p. 331-333.
- Kyotani, Takashi, Toshiki Mori et Akira Tomita. 1994. « Formation of a flexible graphite film from poly (acrylonitrile) using a layered clay film as template ». *Chemistry of materials*, vol. 6, n° 11, p. 2138-2142.
- Kyotani, Takashi, Naohiro Sonobe et Akira Tomita. 1988b. « Formation of highly orientated graphite from polyacrylonitrile by using a two-dimensional space between montmorillonite lamellae ». *Nature*, vol. 331, n° 6154, p. 331-333.
- Li, Nan, Zhiyong Wang, Keke Zhao, Zujin Shi, Zhennan Gu et Shukun Xu. 2010. « Large scale synthesis of N-doped multi-layered graphene sheets by simple arc-discharge method ». *Carbon*, vol. 48, n° 1, p. 255-259.
- Li, Xuesong, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung et Emanuel Tutuc. 2009. « Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils ». *Science*, vol. 324, n° 5932, p. 1312-1314.
- Liu, Jun, Yuhua Xue, Mei Zhang et Liming Dai. 2012. « Graphene-based materials for energy applications ». *MRS bulletin*, vol. 37, n° 12, p. 1265-1272.
- Lu, Rong, Wei Gan, Bao-hua Wu, Zhen Zhang, Yuan Guo et Hong-fei Wang. 2005. « CH stretching vibrations of methyl, methylene and methine groups at the vapor/alcohol (n= 1-8) interfaces ». *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 29, p. 14118-14129.
- Luckham, Paul F, et Sylvia Rossi. 1999. « The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions ». *Advances in colloid and interface science*, vol. 82, n° 1, p. 43-92.

- Marcano, Daniela C, Dmitry V Kosynkin, Jacob M Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B Alemany, Wei Lu et James M Tour. 2010. « Improved synthesis of graphene oxide ». *ACS nano*, vol. 4, n° 8, p. 4806-4814.
- Marinho, Bernardo, Marcos Ghislandi, Evgeniy Tkalya, Cor E Koning et Gijsbertus de With. 2012. « Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder ». *Powder technology*, vol. 221, p. 351-358.
- Meier, LP, R Nueesch et FT Madsen. 2001. « Organic pillared clays ». *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 238, n° 1, p. 24-32.
- Moore, DM, Stephen Guggenheim et Robert T Martin. 1996. « Definition of clay and clay mineral; joint report of AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees; comment and reply ». *Clays and Clay Minerals*, vol. 44, n° 5, p. 710-715.
- Ni, Zhenhua, Yingying Wang, Ting Yu et Zexiang Shen. 2008. « Raman spectroscopy and imaging of graphene ». *Nano Research*, vol. 1, n° 4, p. 273-291.
- Novoselov, Kostya S, Andre K Geim, SV Morozov, D Jiang, Y_ Zhang, SV and Dubonos, IV Grigorieva et AA Firsov. 2004. « Electric field effect in atomically thin carbon films ». *science*, vol. 306, n° 5696, p. 666-669.
- Oatley, CW, WC Nixon et RFW Pease. 1966. « Scanning electron microscopy ». *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol. 21, p. 181-247.
- Obaje, SO, JI Omada et UA Dambatta. 2013. « Clays and their industrial applications: Synoptic Review ». *International Journal of Science and Technology*, vol. 3, n° 5, p. 264-270.
- Ouellet-Plamondon, Claudiane M, Joanna Stasiak et Abir Al-Tabbaa. 2014. « The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 444, p. 330-337.
- Pinnavaia, Thomas J, Ming-Shin Tzou, Steven D Landau et Rasik H Raythatha. 1984. « On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum ». *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 27, n° 1, p. 195-212.
- Ray, Suprakas Sinha, Steve Pouliot, Mosto Bousmina et Leszek A Utracki. 2004. « Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends ». *Polymer*, vol. 45, n° 25, p. 8403-8413.

- Raymundo-Piñero, Encarnacion, Fabrice Leroux et François Béguin. 2006. « A high-performance carbon for supercapacitors obtained by carbonization of a seaweed biopolymer ». *Advanced Materials*, vol. 18, n° 14, p. 1877-1882.
- Ruiz-Garcia, C., R. Jimenez, J. Perez-Carvajal, A. Berenguer-Murcia, M. Darder, P. Aranda, D. Cazorla-Amoríos et E. Ruiz-Hitzky. 2014. « ». *Sci. Adv. Mater.* 6, 150.
- Ruiz-García, Cristina, Margarita Darder, Pilar Aranda et Eduardo Ruiz-Hitzky. 2014a. « Toward a green way for the chemical production of supported graphenes using porous solids ». *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, n° 7, p. 2009-2017.
- Ruiz-García, Cristina, Ricardo Jiménez, Javier Pérez-Carvajal, Angel Berenguer-Murcia, Margarita Darder, Pilar Aranda, Diego Cazorla-Amorós et Eduardo Ruiz-Hitzky. 2014b. « Graphene-clay based nanomaterials for clean energy storage ». *Science of Advanced Materials*, vol. 6, n° 1, p. 151-158.
- Ruiz-García, Cristina, Javier Pérez-Carvajal, Angel Berenguer-Murcia, Margarita Darder, Pilar Aranda, Diego Cazorla-Amorós et Eduardo Ruiz-Hitzky. 2013. « Clay-supported graphene materials: application to hydrogen storage ». *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, n° 42, p. 18635-18641.
- Ruiz-Hitzky, Eduardo, Margarita Darder, Francisco M Fernandes, Ezzouhra Zatile, Francisco Javier Palomares et Pilar Aranda. 2011. « Supported graphene from natural resources: easy preparation and applications ». *Advanced Materials*, vol. 23, n° 44, p. 5250-5255.
- Ruiz-Hitzky, Eduardo, Maria Madalena C Sobral, Almudena Gómez-Avilés, Claudia Nunes, Cristina Ruiz-García, Paula Ferreira et Pilar Aranda. 2016. « Clay-Graphene Nanoplatelets Functional Conducting Composites ». *Advanced Functional Materials*.
- S. Valle. 2010. « ». *MSc Thesis, Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, Spain*,.
- Sikdar, Debashis, Dinesh R Katti et Kalpana S Katti. 2006. « A molecular model for ϵ -caprolactam-based intercalated polymer clay nanocomposite: integrating modeling and experiments ». *Langmuir*, vol. 22, n° 18, p. 7738-7747.
- Singh, Virendra, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I Khondaker et Sudipta Seal. 2011. « Graphene based materials: past, present and future ». *Progress in materials science*, vol. 56, n° 8, p. 1178-1271.
- Slopiecka, Katarzyna, Pietro Bartocci et Francesco Fantozzi. 2012. « Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis ». *Applied Energy*, vol. 97, p. 491-497.

- Smrčok, E, D Gyepesová et M Chmielová. 1990. « New X-ray rietveld refinement of kaolinite from Keokuk, Iowa ». *Crystal Research and Technology*, vol. 25, n° 1, p. 105-110.
- T. Kyotani, N. Sonobe and A. Tomita. 1988 «*Nature*, vol. 331, 331.
- Trudeau, Charles. 2015. « Electrostatic deposition of graphene for use in photo-conductive switch. ».
- Uddin, Faheem. 2008. « Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals ». *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 39, n° 12, p. 2804-2814.
- Vanga-Bouanga, C, S Savoie, MF Fréchette et E David. 2015. « Synthesis and characterization of Ultra High Molecular Weight Polyethylene filled with boron nitride micro and nano-particles ». In *2015 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC)*. p. 234-237. IEEE.
- Voora, Vamsee K, WA Al-Saidi et Kenneth D Jordan. 2011. « Density functional theory study of pyrophyllite and M-montmorillonites (M= Li, Na, K, Mg, and Ca): Role of dispersion interactions ». *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, n° 34, p. 9695-9703.
- Zaman, Izzuddin, Bukhari Manshoor, Amir Khalid, Qingshi Meng et Sherif Araby. 2014. « Interface modification of clay and graphene platelets reinforced epoxy nanocomposites: a comparative study ». *Journal of Materials Science*, vol. 49, n° 17, p. 5856-5865.
- Zazoum, Bouchaib. 2014. « Nanocomposites polyéthylène/argile destinés à des applications électriques : conception et relations structure-propriétés ».
- Zhu, Runliang, Qingze Chen, Xin Wang, Shuangyin Wang, Jianxi Zhu et Hongping He. 2015. « Templated synthesis of nitrogen-doped graphene-like carbon materials using spent montmorillonite ». *RSC Advances*, vol. 5, n° 10, p. 7522-7528.
- Zhu, Yanwu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R Potts et Rodney S Ruoff. 2010. « Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications ». *Advanced materials*, vol. 22, n° 35, p. 3906-3924.